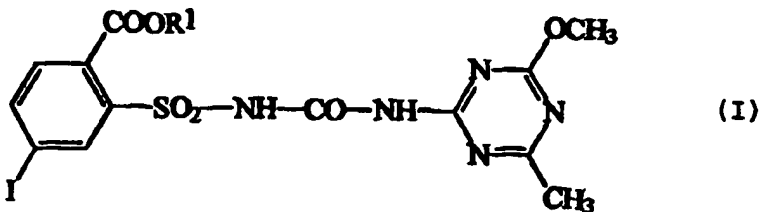




PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : A01N 47/36</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/41537</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. December 1996 (27.12.96)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02443</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1996 (05.06.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 20 839.0 8. Juni 1995 (08.06.95) DE</p> <p>(71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH (DE/DE); Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder: HACKER, Erwin; Margarethenstrasse 16, D-65239 Hochheim (DE). KEHNE, Heinz; Ittsweg 7a, D-65719 Hofheim (DE). HESS, Martin; Buchenweg 83, D-55128 Mainz (DE).</p> <p>(74) Anwälte: FUCHS, Jürgen, H. usw.; Abraham-Lincoln-Strasse 7, D-65189 Wiesbaden (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02443</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1996 (05.06.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 20 839.0 8. Juni 1995 (08.06.95) DE</p> <p>(71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH (DE/DE); Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder: HACKER, Erwin; Margarethenstrasse 16, D-65239 Hochheim (DE). KEHNE, Heinz; Ittsweg 7a, D-65719 Hofheim (DE). HESS, Martin; Buchenweg 83, D-55128 Mainz (DE).</p> <p>(74) Anwälte: FUCHS, Jürgen, H. usw.; Abraham-Lincoln-Strasse 7, D-65189 Wiesbaden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02443</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1996 (05.06.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 20 839.0 8. Juni 1995 (08.06.95) DE</p> <p>(71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH (DE/DE); Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder: HACKER, Erwin; Margarethenstrasse 16, D-65239 Hochheim (DE). KEHNE, Heinz; Ittsweg 7a, D-65719 Hofheim (DE). HESS, Martin; Buchenweg 83, D-55128 Mainz (DE).</p> <p>(74) Anwälte: FUCHS, Jürgen, H. usw.; Abraham-Lincoln-Strasse 7, D-65189 Wiesbaden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: HERBICIDES WITH 4-iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoic acid esters</p> <p>(54) Bezeichnung: HERBIZIDE MITTEL MIT 4-iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Herbicides contain (A) at least one compound from the group of the substituted phenylsulfonyl ureas having the general formula (I) and their agriculturally acceptable salts. In the formula (I), R¹ stands for C₁-C₈ alkyl, C₃-C₄ alkenyl, C₃-C₄ alkynyl or C₁-C₄ alkyl substituted one to four times by residues from the group of halogens and C₁-C₂ alkoxy. The herbicides also contain (B) at least one herbicidal compound from the group of the compounds that are (Ba) selective herbicides against grass growing in cereal and/or corn cultures; (Bb) selective herbicides against dicotyledons growing in cereal and/or corn cultures; (Bc) selective herbicides against grass and dicotyledons that grow in cereal and/or corn cultures; and (Bd) non-selective herbicides for non-agricultural lands and/or selective herbicides against weeds and adventitious grass that grow in transgenic cultures.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Herbizide Mittel, enthaltend A) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der substituierten Phenylsulfonylhamstoffe der allgemeinen Formel (I) und deren landwirtschaftlich akzeptierten Salze, worin R¹ (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₄)-Alkynyl oder (C₁-C₄)-Alkyl, das ein- bis vierfach durch Reste aus der Gruppe Halogen und (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert ist, bedeutet und B) mindestens eine herbizid wirksame Verbindung aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus Ba) selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Gräser wirksamen Herbiziden, Bb) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksamen Herbiziden, Bc) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksamen Herbiziden und Bd) nichtselektiv im Nichtkulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen gegen Ungräser und Unkräuter wirkenden Herbiziden besteht.</p>				



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

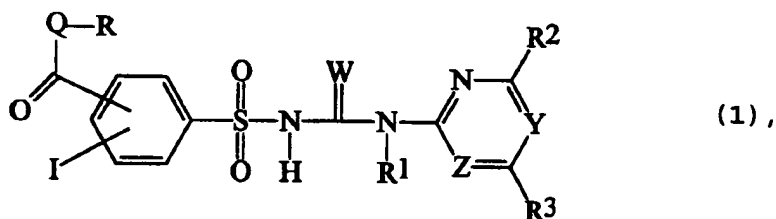
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Herbizide Mittel mit 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern

Die Erfindung bezieht sich auf das technische Gebiet der
 5 Pflanzenschutzmittel, insbesondere betrifft die Erfindung herbizide Mittel mit 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern und/oder ihren Salzen.

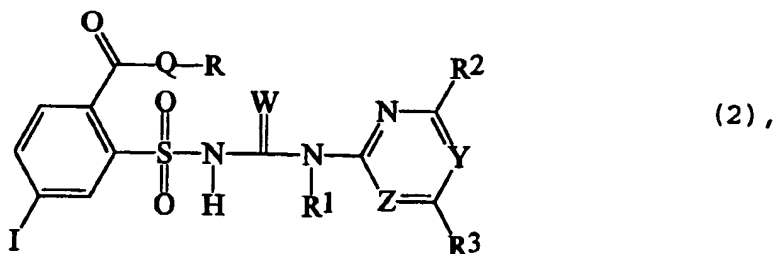
Aus der WO 92/13845 (PCT/EP92/00304) sind iodierte
 10 Arylsulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel 1 und deren Salze bekannt,



wobei von der allgemeinen Formel 1 durch die umfangreiche
 und breite Definition der Reste Q, W, Y, Z, R, R¹, R² und R³
 eine Vielzahl von möglichen Einzelverbindungen umfaßt
 15 werden.

Im chemischen Beispiel 9 gemäß der WO 92/13845 wird 2-
 [[[4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)-amino]-carbonyl]-amino]-
 sulfonyl]-4-iodobenzoessäuremethylester synthetisiert
 20 während das chemische Beispiel 10 die Herstellung von 2-Iodo-3-[[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-benzoesäure-ethylester zum Inhalt hat. Ein chemisches Beispiel zur Darstellung von 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-
 25 yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern ist nicht beschrieben.

In Tabelle 3 der WO 92/13845 werden Verbindungen der Formel 2 aufgezählt



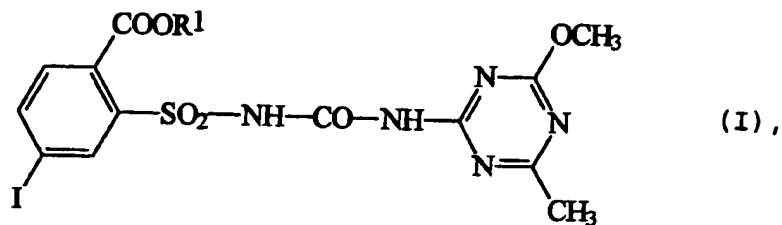
- wobei sich die Beispiele mit den Nummern 7, 44, 81, 118, 155, 192, 229, 237, 245, 253, 261, 269, 277, 298, 299 und 300 auf solche Verbindungen der Formel 2 beziehen, worin Y und Z für Stickstoff, Q und W für Sauerstoff, R¹ für
- 5 Wasserstoff, R² für OCH₃ und R³ für CH₃ stehen. Allerdings ist nur bei den Beispielen 7 (R=Methyl) und 44 (R=Ethyl) sowie den Beispielen 298 bis 300 (Na-, Li-, K-Salz; R jeweils = Methyl) ein Schmelzpunkt angegeben.
- 10 Biologische Beispiele für die oben einzeln genannten Verbindungen werden in der WO 92/13845 nicht aufgeführt. Vielmehr wird ein pauschaler Hinweis auf die Möglichkeit gegeben, daß die Verbindungen der Formel 1 mit weiteren
- 15 Herbiziden angewendet werden können. Diesem Hinweis folgt eine beispielhafte Aufzählung von mehr als ca. 250 verschiedenen Standardwirkstoffen, wobei wörtlich unter anderem Acifluorfen, Alachlor, Amidosulfuron, Atrazine, Bentazone, Bifenox, Bromoxynil, Chlortoluron, Chlorsulfuron, Dicamba, Diclofop-methyl, Difenzoquat,
- 20 Diflufenican, Fenoxaprop-ethyl, Flamprop-methyl, Fluoroglycofen-ethyl, Fluroxypyr, Fomesafen, Glufosinate, Glyphosate, Imazamethabenz-methyl, Ioxynil, Isoproturon, Lactofen, MCPA, Mecoprop, Methabenzthiazuron, Metolachlor, Metribuzin, Metsulfuron-methyl, Pendimethalin,
- 25 Primisulfuron-methyl, Terbutylazine, Thifensulfuron-methyl, Tralkoxydim, Triasulfuron und Tribenuron-methyl Erwähnung finden. Über die bloße Erwähnung der Substanzen hinausgehende Informationen hinsichtlich Sinn und Zweck einer gemeinsamen Anwendung sind der WO 92/13845

ebensowenig entnehmbar, wie etwa eine Motivation zur gezielten Auswahl und Kombination bestimmter Wirkstoffe.

- Die aus der WO 92/13845 gemäß Formel 1 bekannten iodierten
- 5 Arylsulfonylharnstoffe weisen zwar größtenteils eine brauchbare bis gute Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf und auch unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Unkräuter, wie z. B. Sagittaria, Alisma,
- 10 Eleocharis, Scirpus, Cyperus etc., werden mit Hilfe von Wirkstoffen der allgemeinen Formel 1 bekämpft, zur Bekämpfung des in der landwirtschaftlichen Praxis vor allem in Getreide oder Mais, aber auch in anderen Kulturarten auftretenden Spektrums an mono- und dikotylen Unkräutern
- 15 reichen die Einzelwirkstoffe jedoch oft nicht aus.

- Angesichts des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der Erfindung neue Mischungen mit herbizider Wirksamkeit anzugeben, um den
- 20 Praktiker in die Lage zu versetzen, mit einer Applikation bzw. wenigen Applikationen von Herbiziden das Unkrautspektrum oder einzelne schwer zu bekämpfende Unkrautspezies in Getreide, Mais u. a. Kulturarten zu kontrollieren. Des weiteren sollen die Mischungen aus
- 25 grundsätzlich bekannten herbiziden Wirkstoffen dazu beitragen, sogenannte „Wirkungslücken“ zu schließen und nach Möglichkeit gleichzeitig die Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe zu reduzieren.
- 30 Gelöst werden diese sowie weitere nicht einzeln aufgeführte Aufgaben durch herbizide Mittel mit den Merkmalen des Anspruchs 1. So sind Gegenstand der Erfindung herbizide Mittel, enthaltend
- A) mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe
- 35 der substituierten Phenylsulfonylharnstoffe der

allgemeinen Formel I und deren landwirtschaftlich akzeptierten, d.h. annehmbaren Salze



worin

R^1 (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₄)-Alkynyl oder (C₁-C₄)-Alkyl, das ein- bis vierfach durch Reste aus der Gruppe Halogen und (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert ist, bedeutet

und

B) mindestens eine herbizid wirksame Verbindung aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus

Ba) selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Gräser wirksamen Herbiziden,

Bb) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksamen Herbiziden,

Bc) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksamen Herbiziden und

Bd) nichtselektiv im Nichtkulturland und/oder selektiv in transgenen Kulturen gegen Ungräser und Unkräuter wirksamen Herbiziden

besteht.

Durch die erfindungsgemäßen Kombinationen aus herbiziden Wirkstoffen der Typen A und B gelingt es besonders vorteilhaft, die vom Praktiker geforderte Kontrolle des Unkrautspektrums zu erreichen, wobei auch einzelne schwer zu bekämpfende Arten erfasst werden. Darüberhinaus läßt sich mit den erfindungsgemäßen Kombinationen der Aufwand an Wirkstoffmengen der einzelnen in der Kombination

enthaltenen Kombinationspartner reduzieren, was ökonomischere Lösungsansätze seitens der Anwender erlaubt. Schließlich konnten überraschenderweise Wirkungssteigerungen erzielt werden, die über das zu erwartende Maß hinausgehen, womit die herbiziden Mittel der Erfindung in breitem Umfang synergistische Aktivitäten zeigen.

Die in 4-Stellung des Phenylringes Iodsubstitution tragenden Phenylsulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I sind zwar grundsätzlich z. B. von der allgemeinen Formel 1 aus der WO 92/13845 umfaßt, deren herausragende Eignung als Kombinationspartner für synergistische Mischungen mit anderen Herbiziden ist dem Stand der Technik allerdings nicht entnehmbar. Insbesondere gibt es keine Anhaltspunkte in der bekannt gewordenen Literatur, daß der eng begrenzten und klar umrissenen Gruppe der gegebenenfalls in Form ihrer Salze vorliegenden 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureester eine solche Ausnahmestellung zukommt.

Von besonderem Interesse für die Kombinationen der Erfindung sind als Kombinationspartner vom Typ A Verbindungen der allgemeinen Formel I oder deren Salze, worin R¹ Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl, n-, tert.-, 2-Butyl oder Isobutyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, Isohexyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl oder 1,4-Dimethylpentyl bedeutet.

In besonders bevorzugter Ausführungsform enthalten erfindungsgemäße herbizide Mittel eine Typ A-Verbindung der allgemeinen Formel I oder deren Salz, worin R¹ Methyl bedeutet.

Die Verbindungen vom Typ A (allgemeine Formel I) können Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der -SO₂-NH-Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt

wird. Diese Salze sind beispielsweise Metall-, insbesondere Alkalisalze (z.B. Na- oder K-Salze) oder Erdalkalisalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer starken
5 Säure an den Heterocyclenteil der Verbindungen der Formel I erfolgen. Geeignet hierfür sind z. B. HCl, HNO₃, Trichloressigsäure, Essigsäure oder Palmitinsäure.

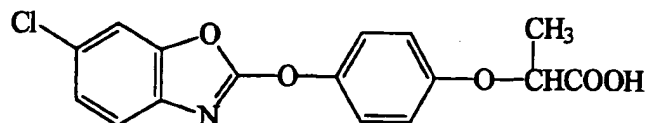
- Besonders vorteilhafte Typ A Verbindungen sind solche, bei
10 denen das Salz des Herbizids der Formel (I) durch Ersatz des Wasserstoffs der -SO₂-NH-Gruppe durch ein Kation aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Ammonium, bevorzugt Natrium, gebildet wird.
- 15 Sofern die Verbindungen der Formel I ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen enthalten, die in der allgemeinen Formel nicht gesondert angegeben sind, gehören diese doch zu den Typ-A Verbindungen. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen
20 Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereoisomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel I umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen
25 hergestellt werden. Die genannten Stereoisomeren in reiner Form als auch ihre Gemische können somit erfindungsgemäß eingesetzt werden.

- Die Kombinationspartner vom Typ B sind in der Regel
30 Standardherbizide, die jedoch unter bestimmten Kriterien ausgewählt sind. So handelt es sich bis auf zwei Ausnahmen (Untergruppe Bd)) um selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen unerwünschte Pflanzen wirkende Herbizide. Zu den zu bekämpfenden Schädipflanzen gehören dabei vor allem Gräser
35 und/oder Dikotyle. Hinsichtlich der Wirksamkeit der Standardherbizide vom Typ B wiederum kann man eine Abstufung in Bezug auf den Schwerpunkt der bekämpften

Pflanzen vornehmen. So ist ein Teil der Typ-B Herbizide annähernd ausschließlich gegen Gräser wirksam, ein anderer Teil vorwiegend gegen Dikotyle, während die Herbizide vom Typ B aus der Untergruppe Bc) sowohl gegen Gräser als auch 5 Dikotyle eingesetzt werden. In jedem Falle ergibt sich jedoch für die erfindungsgemäßen Kombinationen ein optimiertes Wirkungsspektrum durch Ergänzung und Intensivierung der herbiziden Eigenschaften der Verbindungen vom Typ A. Dies gilt nicht zuletzt auch für 10 die Typ B Verbindungen aus der Gruppe Bd), welche die im Nichtkulturland nichtselektiven und/oder in transgenen Kulturen selektiven Herbizide mit Wirkung gegen Ungräser und Unkräuter umfaßt.

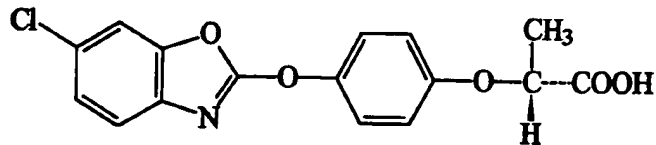
In einer bevorzugten Variante kennzeichnet sich ein 15 erfindungsgemäßes Mittel dadurch, daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere in Getreide und/oder in Mais selektiv gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die die 2-(4-Aryloxyphenoxy)propionsäuren und deren Ester, Harnstoffe, Sulfonylharnstoffe, 20 Cyclohexandionoxime, Arylalanine, 2,6-Dinitroaniline, Imidazolinone und Difenzoquat umfaßt. Neben den erwähnten Einzelsubstanzen finden sich in den genannten chemischen Substanzklassen eine Reihe Gräserherbizide, die als Kombinationspartner für die Verbindungen vom Typ A geeignet 25 sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe, die aus 30 B1) Fenoxaprop, Fenoxaprop-P



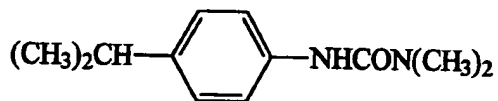
(+)-2-[4-(6-Chlor-1,3-benzoxazol-2-yl)phenoxy]propionsäure,

umfassend u. a. die Anwendungsform als Fenoxaprop-ethyl,



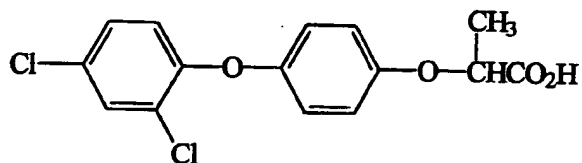
5 (R)-2-[4-(6-Chlor-1,3-benzoxazol-2-yloxy)phenoxy]propionsäure,
umfassend u.a. die häufigste Anwendungsform Fenoxaprop-P-ethyl,
wobei die vorgenannten Verbindungen B1) aus Pesticide
Manual, 10. Aufl. 1994, S.439-441 u. 441-442 bekannt
10 sind,

B2) Isoproturon



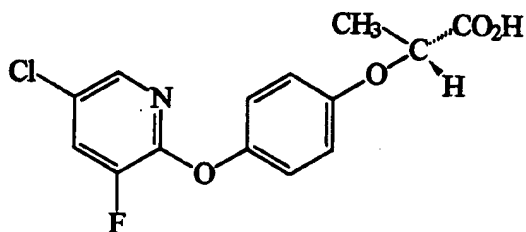
3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.611-612,

15 B3) Diclofop,



(RS)-2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenoxy]propionsäure
umfassend u.a. als wichtigste Anwendungsform den
Methylester, das Diclofop-methyl
20 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.315-317;

B4) Clodinafop,



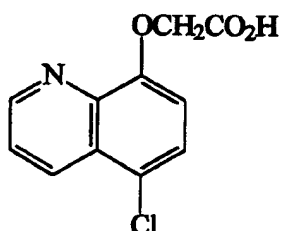
(R)-2-[4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)phenoxy]propionsäure

5 umfassend insbesondere auch die Anwendungsform als Clodinafop-propargyl

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.216-217

B5) Mischungen aus B4) und

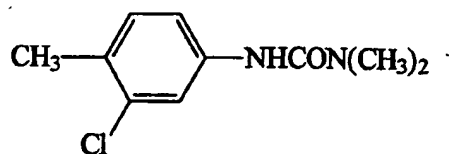
Cloquintocet,



10

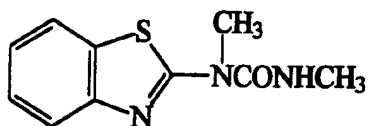
(5-Chlorchinolin-8-yloxy)essigsäure,
welches auch als Cloquintocet-mexyl eingesetzt wird und
einen besonders bevorzugten Safener für B4) darstellt,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.226-227,

15 B6) Chlortoluron



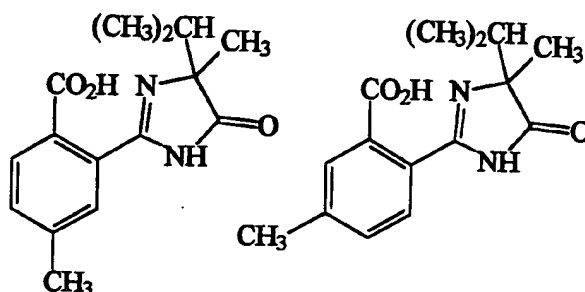
3-(3-Chlor-p-tolyl)-1,1-dimethylharnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.195-196,

B7) Methabenzthiazuron



1-(1,3-Benzothiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.670-671,

5 B8) Imazamethabenz,



Reaktionsprodukt, aufweisend

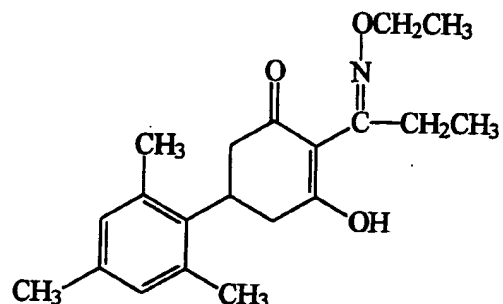
(±)-6-(4-Isopropyl-4-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-*m*-toluylsäure und (±)-6-(4-Isopropyl-4-methyl-4-oxo-2-imidazolin-2-yl)-*p*-toluylsäure,

10

wobei jeweils auch die unter der Bezeichnung Imazamethabenz-methyl bekannten Methylester eingesetzt werden können

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.582-584,

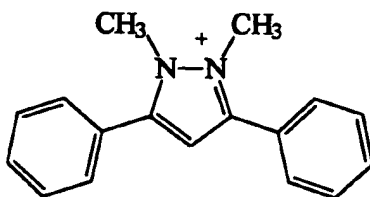
15 B9) Tralkoxydim



2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-mesitylcyclohex-2-enon

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.995-996,

B10) Difenzoquat,

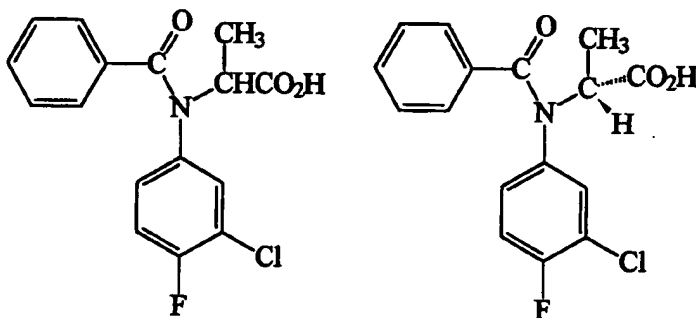


1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium

z.B. auch als Difenzoquat-metilsulfat

5 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.330-331

B11) Flamprop, Flamprop-M,



N-Benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorophenyl)-DL-alanin

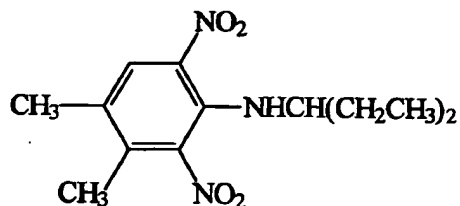
N-Benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorophenyl)-D-alanin

10 umfassend u. a. auch Flamprop-methyl, Flamprop-M-methyl, Flamprop-M-isopropyl

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.464-465 und 466-468

und

B12) Pendimethalin



15

N-(1-Ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.779-780

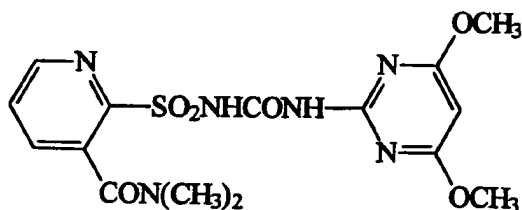
besteht.

Bei den Verbindungen B1) bis B12) handelt es sich um beispielsweise aus der bei der jeweiligen Verbindung angegebenen Quelle bekannte, speziell in Getreide selektiv
 5 gegen Gräser wirksame Herbizide. Neben der Grundsubstanz, deren Formel regelmäßig zur Verdeutlichung mit angegeben ist, wird auch auf üblicherweise eingesetzte Abwandlungen der Grundsubstanzen hingewiesen. So wird beispielsweise B4) (Clodinafop) üblicherweise in Form des Propargylesters und
 10 Diclofop (B3)) als Methylester eingesetzt usw.. Sofern optische aktive Formen der Typ-B-Verbindungen üblich sind, wurde auch auf diese Formen Bezug genommen (z.B. Fenoxaprop-ethyl und Fenoxaprop-P-ethyl etc.).

Die Verbindungen B1), B3) und B4) gehören zur chemischen
 15 Substanzklasse der 2-(4-Aryloxyphenoxy)propionsäuren bzw. zu den Esterderivaten. B2), B6) und B7) sind Harnstoffe, während es sich bei B8) um einen Vertreter der Imidazolinone, bei B9) um ein Cyclohexandionoxim, bei B11) um ein Arylalanin und bei B12) um ein 2,6-Dinitroanilin
 20 handelt. Obwohl die Vertreter dieser Gruppe also durchaus relativ unterschiedliche chemische Strukturen aufweisen, bilden sie dennoch aufgrund ihres Wirkungsspektrums sowie der Tatsache, daß sie Synergisten für die Verbindungen der Formel I darstellen, eine zusammengehörige Untergruppe.

25 In weiterhin bevorzugter Ausführungsform der Erfindung enthalten die herbizid wirksamen Kombinationen als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Mais vorwiegend gegen Gräser wirksame Herbizide aus der Gruppe, die aus

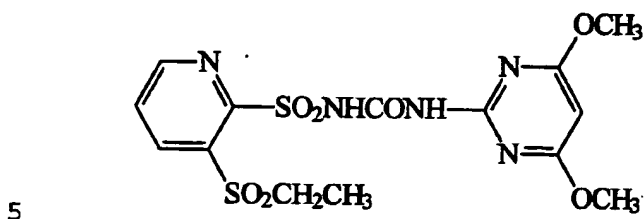
30 B13) Nicosulfuron



1- (4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl) -3- (3-dimethylcarbamoyl-2-pyridylsulfonyl)harnstoff

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.734-735,

B14) Rimsulfuron

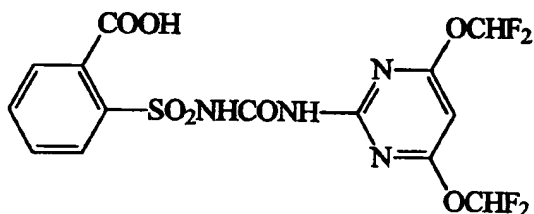


1- (4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl) -3- (3-ethylsulfonyl-2-pyridylsulfonyl)harnstoff

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.904-905

und

10 B15) Primisulfuron



2- [4,6-bis(difluoromethoxy)pyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl]benzoesäure

das vorwiegend als Primisulfuron-methyl eingesetzt wird,

15 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.829-830

besteht.

Die genannten Verbindungen B13) bis B15) gehören zur chemischen Gruppe der Sulfonylharnstoffe. Sie sind von den
20 Sulfonylharnstoffen der allgemeinen Formel I strukturell verschieden.

Besonders vorteilhafte Mischungen ergeben sich im Rahmen der Erfindung, wenn als Typ-B-Verbindungen Diclofop-methyl,

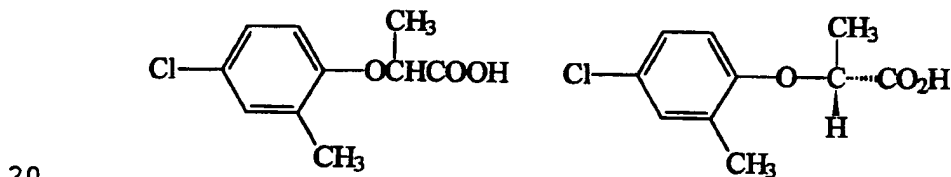
Fenoxaprop-P-ethyl, Isoproturon, Mischungen von Clodinafop-propargyl mit Cloquintocet-mexyl (bekannt unter der geschützten Bezeichnung Topik[®]), Imazamethabenz-methyl, Nicosulfuron und/oder Rimsulfuron in der erfindungsgemäßen
 5 Kombination enthalten sind.

Weitere zur Erfindung gehörende Mittel sind solche, die Herbizide vom Typ B aus der Untergruppe Bb) enthalten. Hierbei finden besonders vorteilhaft ein oder mehrere
 10 selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Dikotyle wirksame Herbizide aus derjenigen Gruppe Anwendung, welche Aryloxyalkylcarbonsäuren, Hydroxybenzonitrile, Diphenylether, Azole und Pyrazole, Diflufenican und Bentazon umfaßt.

15

Unter den möglichen Aryloxyalkylcarbonsäuren wiederum sind solche Herbizide bevorzugt, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus

B16) Mecoprop, Mecoprop-P

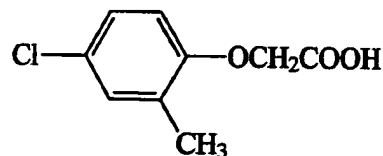


(*RS*)-2-(4-Chlor-*o*-tolyloxy)propionsäure

(*R*)-2-(4-Chlor-*o*-tolyloxy)propionsäure

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.646-647 und 647-648,

25 B17) MCPA

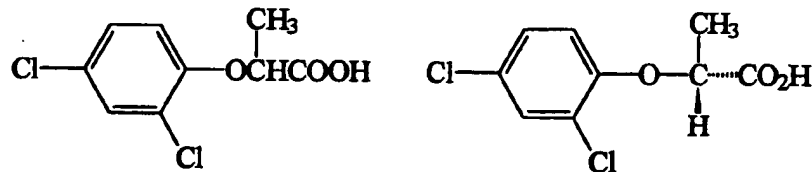


(4-Chlor-2-methylphenoxy)essigsäure,

vorwiegend eingesetzte Formen sind u. a. MCPA-butotyl,

MCPA-dimethylammonium, MCPA-isooctyl, MCPA-Kalium, MCPA-Natrium,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.638-640,

B18) Dichlorprop, Dichlorprop-P



5

(*RS*)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure

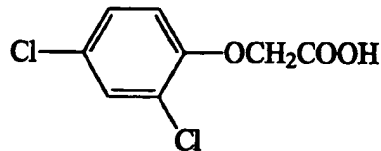
(*R*)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure

gebräuchlich sind u. a. auch Dichlorprop-butotyl,
Dichlorprop-ethylammonium, Dichlorprop-iso-octyl,
Dichlorprop-Kalium

10

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.309-311 und 311-312,

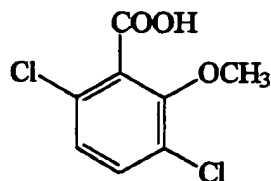
B19) 2,4-D



15 (2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure

häufig eingesetzte Formen: 2,4-D-butotyl, 2,4-D-butyl,
2,4-D-dimethylammonium, 2,4-D-diolamin, 2,4-D-iso-octyl,
2,4-D-isopropyl, 2,4-D-trolamin,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.271-273,

20 B20) Dicamba

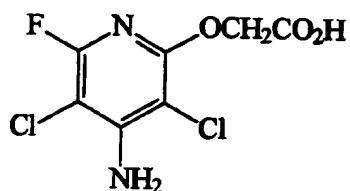


3,6-Dichlor-o-anissäure

angewendet u.a. als Dicamba-dimethylammonium, Dicamba-

Kalium, Dicamba-Natrium, Dicamba-trolamin,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.298-300 und

B21) Fluroxypyr

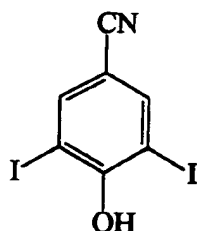


- 5 4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridyloxyessigsäure,
weitere Anwendungsform: Fluroxypyr-meptyl,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.505-507

besteht.

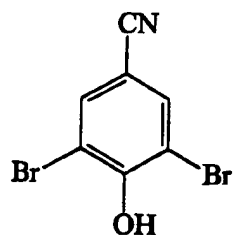
- 10 Von besonderem Interesse sind auch herbizide Mittel mit
selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksamen
Hydroxybenzonitrilen. Hierzu gehören bevorzugt

B22) Ioxynil



- 15 4-Hydroxy-3,5-di-iodobenzonitril,
häufige Anwendungsformen: Ioxynil-octanoat, Ioxynil-
Natrium,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.598-600 und

B23) Bromoxynil



3,5-Dibromo-4-hydroxy-benzonitril

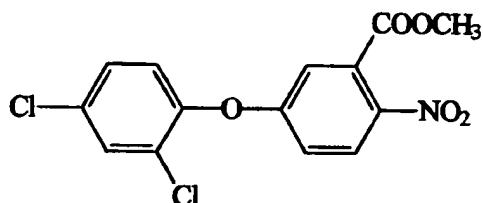
häufig angewendet als Bromoxynil-octanoat, Bromoxynil-Kalium,

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.121-123.

5

Weitere vorteilhafte erfindungsgemäße Mittel zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Herbizide vom Typ B) ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame Diphenylether enthalten, welche aus den Herbiziden

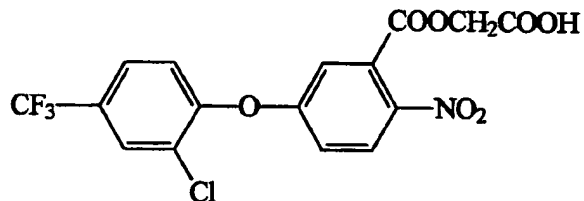
10 B24) Bifenox



Methyl-5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.94-96,

B25) Fluoroglycofen



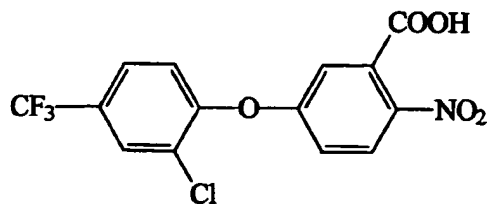
15

Ethyl-O-[5-(2-Chlor- α,α,α -trifluor-p-tolyloxy)-2-nitrobenzoyl]glycolsäure,

weitere Einsatzform: Fluoroglycofen-ethyl,

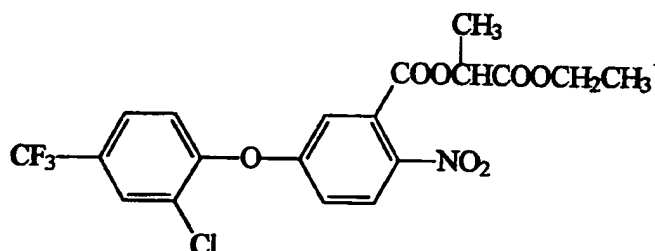
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.492-494,

20 B26) Acifluorfen



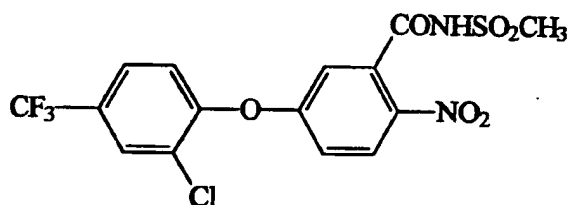
5- (2-Chlor- α, α, α -trifluor-*p*-tolylloxy) -2-nitrobenzoesäure,
auch verwendet als Acifluorfen-Natrium,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.12-13,

5 B27) Lactofen



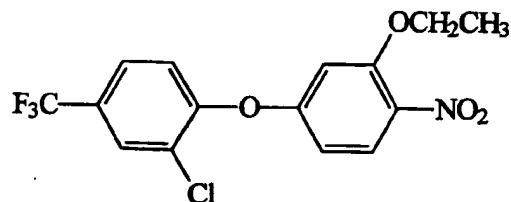
O- [5- (2-Chlor- α, α, α -trifluor-*p*-tolylloxy) -2-nitrobenzoyl] -DL-lactat
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.623,

10 B28) Fomesafen



5- (2-Chlor- α, α, α -trifluor-*p*-tolylloxy) -*N*-methylsulfonyl-2-nitrobenzamid,
eingesetzt auch als Fomesafen-Natrium,
15 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.520-521 und

B29) Oxyfluorfen



2-Chlor- α,α,α -trifluoro-p-tolyl-3-ethoxy-4-nitrophenylether

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.764-765

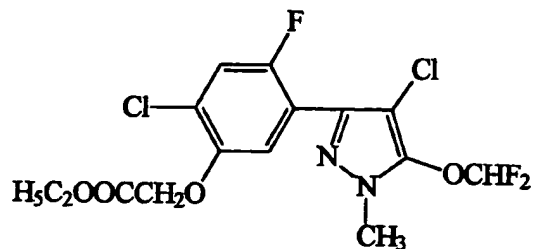
ausgewählt sind.

5

Auch noch von besonderem Interesse sind herbizide Mittel, die als Verbindung vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame Azole und Pyrazole enthalten, welche aus der Gruppe ausgewählt sind,

10 die aus den Herbiziden

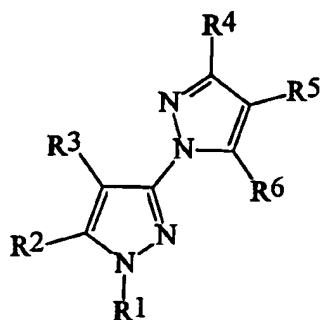
B30) ET-751



Ethyl 2-Chlor-5-(4-chlor-5-difluoromethoxy-1-methylpyrazol-3-yl)-4-fluorophenoxyacetat

15 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.400 und

B31) Azolen der allgemeinen Formel II



(II),

worin

R¹ (C₁-C₄)-Alkyl ist,

- R^2 (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio oder (C_1-C_4) -Alkoxy ist, von denen jeder Rest durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann, oder
- 5 R^1 und R^2 zusammen die Gruppe $(CH_2)_m$ bilden mit $m = 3$ oder 4,
- R^3 Wasserstoff oder Halogen ist,
- R^4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl ist,
- 10 R^5 Wasserstoff, Nitro, Cyano oder eine der Gruppen $-COOR^7$, $-C(=X)NR^7R^8$ oder $-C(=X)R^{10}$ ist,
- R^6 Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio oder $-NR^{11}R^{12}$ ist,
- 15 R^7 und R^8 gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl sind, oder
- R^7 und R^8 zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind einen gesättigten 5 oder 6 gliedrigen carbozyklischen Ring bilden,
- 20 R^{10} Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl ist, wobei letztere gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert sein können, und
- R^{11} u. R^{12} gleich oder verschieden Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl sind, wobei
- 25 R^{11} u. R^{12} zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 3, 5 oder 6 gliedrigen carbozyklischen oder aromatischen Ring bilden können, in welchem ein C-Atom optionell durch ein O-Atom ersetzt sein kann;

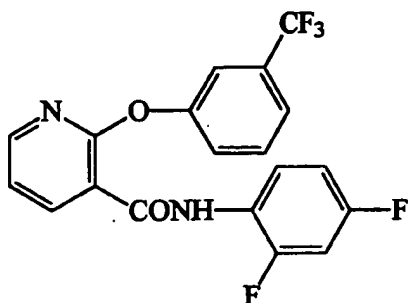
30

wobei die Azole der allgemeinen Formel II u. a. aus der WO 94/08999 bekannt sind,

besteht.

Bevorzugt als Typ B Verbindung ist auch

B32) Diflufenican

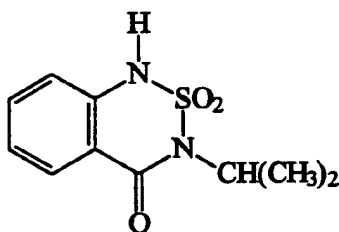


2',4'-Difluor-2-(α,α,α -trifluoro-m-tolyloxy)nicotinanylid

5 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.335-336.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung kennzeichnet sich dadurch, daß ein herbizides Mittel als Herbizid vom Typ B

B33) Bentazon



10

3-Isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.90-91,

enthält.

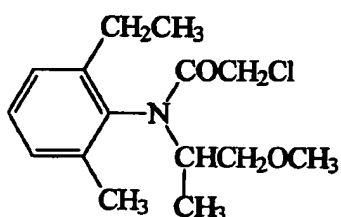
- 15 Von den Typ B Verbindungen mit Selektivität in Getreide und/oder Mais und Wirksamkeit gegen Dikotyle {Untergruppe Bb) mit den herbiziden Wirkstoffen B16) - B33) sowie deren gebräuchlichen Abkömmlingen} eignen sich MCPA, Mecoprop, Dicamba, Fluroxypyr, Diflufenican, Ioxynil und/oder
- 20 Fluoroglycofen als Bestandteil eines erfindungsgemäßen herbiziden Mittels ganz besonders.

Eine dritte Untergruppe von Verbindungen, deren Zumischung zu Verbindungen des Typs A die Erzielung von herbiziden Mitteln mit herausragenden Eigenschaften gestattet ist die Untergruppe Bc) der selektiv in Getreide und/oder Mais
 5 gegen Gräser und Dikotyle wirksamen Herbizide. Typ-B-Substanzen mit diesem Wirkungsprofil finden sich bevorzugt in den chemischen Substanzklassen der Triazinderivate, Chloracetanilide und der Sulfonylharnstoffe, die von den in Formel I angegebenen Sulfonylharnstoffen verschieden sind.

10

Bevorzugte Vertreter sind u.a. solche, die vorwiegend selektiv in Getreide und gegebenenfalls in Mais gegen Gräser und Dikotyle eingesetzt werden können. Hierzu gehören vor allem die herbizid wirksamen Triazinderivate
 15 und Chloracetanilide, die aus der Gruppe ausgewählt sind, welche die Wirkstoffe

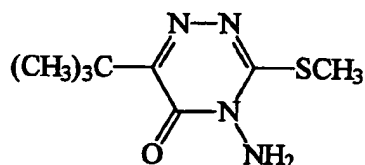
B34) Metolachlor



20 2-Chlor-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidid

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.693-694,

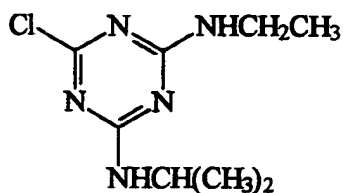
B35) Metribuzin



25 4-Amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.699-700,

B36) Atrazin



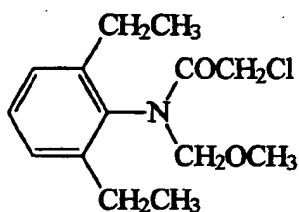
6-Chlor-*N*²-ethyl-*N*⁴-isopropyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.51-52,

5 B37) Terbutylazin



*N*²-tert-butyl-6-chlor-*N*⁴-ethyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.960-961,

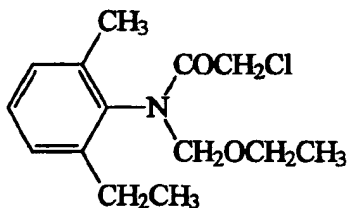
B38) Alachlor



10

2-Chlor-2',6'-diethyl-*N*-methoxymethylacetanilid
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.21-22,

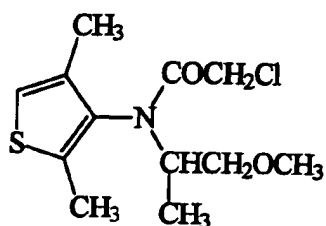
B39) Acetochlor



15

2-Chlor-*N*-ethoxymethyl-6'-ethylacet-*o*-toluidid
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.10-11 und

B40) Dimethenamid



(*RS*)-2-Chlor-*N*-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-*N*-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid

5 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.345-346

umfaßt.

Ferner weisen die herbiziden Mittel der Erfindung in vorteilhafter Ausgestaltung als Komponente vom Typ B ein oder mehrere selektiv in Getreide und gegebenenfalls
 10 selektiv in Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksame Sulfonylharnstoffe auf, die von den Typ A Verbindungen verschiedenen sind. Besonders bevorzugte Sulfonylharnstoffe dieser Art sind u. a.

B41) Amidosulfuron

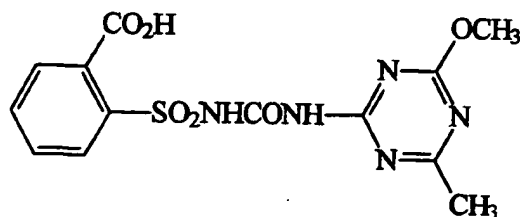


15

1-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-mesyl(methyl)sulfamoylharnstoff

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.34-35,

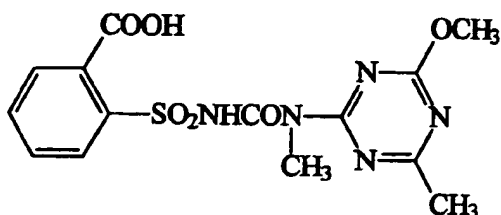
B42) Metsulfuron



20

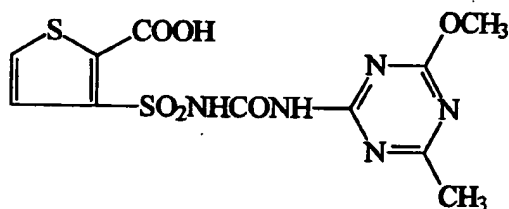
2-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)benzoesäure,
üblicherweise eingesetzt als Metsulfuron-methyl,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.701-702,

5 B43) Tribenuron



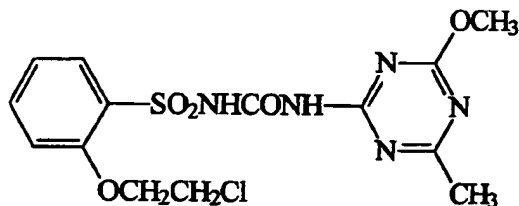
2-[4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl(methyl)carbamoylsulfamoyl]benzoesäure,
üblicherweise eingesetzt als Tribenuron-methyl
10 Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.1010-1011,

B44) Thifensulfuron



3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)thiophen-2-carbonsäure,
15 meist verwendet als Thifensulfuron-methyl
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.976-978,

B45) Triasulfuron

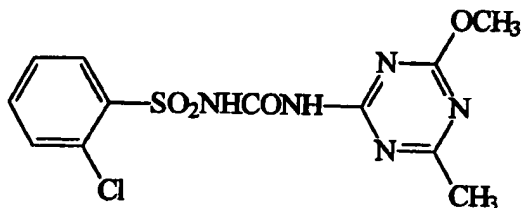


1-[2-(2-Chloroethoxy)phenylsulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.1005-1006,

B46) Chlorsulfuron

5

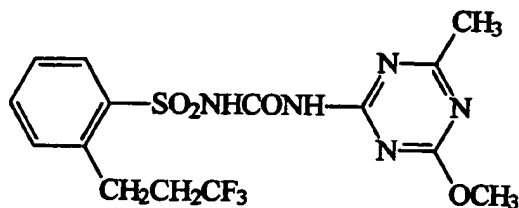


1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.203-205,

B47) Prosulfuron oder CGA-152005

10

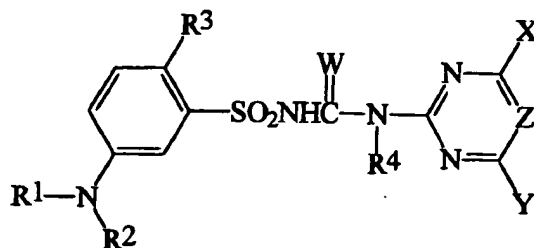


1-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-[2-(3,3,3-trifluoropropyl)phenylsulfonyl]harnstoff

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.865-866,

B48) Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel III

15



(III),

worin

- R^1 (C_1-C_4) -Alkyl, (C_2-C_4) -Alkenyl oder (C_2-C_4) -Alkynyl, vorzugsweise (C_1-C_4) -Alkyl, Allyl oder Propargyl,
- R^2 $CO-R^5$, $COOR^6$, $CO-NR^8R^9$, $CS-NR^{10}R^{11}$, SO_2R^{14} oder $SO_2NR^{15}R^{16}$
- R^3 COR^{17} , $COOR^{18}$, $CONR^{19}R^{20}$ oder $CO-ON=CR^{22}R^{23}$, vorzugsweise $COOR^{18}$,
- R^4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl,
- R^5 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylthio oder $NR^{31}R^{32}$ substituiert ist, oder (C_3-C_6) -Cycloalkyl,
- unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder substituiertes Benzyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Heteroaryl, vorzugsweise H, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Heteroaryl, wobei die letztgenannten zwei Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy und Halogen substituiert sind,
- R^6 (C_1-C_6) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, (C_1-C_6) -Haloalkyl oder (C_3-C_6) -Cycloalkyl, vorzugsweise (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, Allyl, Propargyl oder (C_3-C_6) -Cyclopropyl,
- R^7 (C_1-C_4) -Alkyl,
- R^8 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy oder (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl,
- R^9 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, das unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy und $NR^{31}R^{32}$ substituiert ist, oder $CO-R^{33}$, $CO-OR^{34}$ oder $CO-NR^{35}R^{36}$ oder

- R^8 und R^9 zusammengenommen einen bivalenten Rest der Formel $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$ oder $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$,
- 5 R^{10} analog R^8 ,
 R^{11} analog R^9 ,
 R^{12} analog R^6 ,
 R^{13} analog R^6 ,
 R^{14} (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Haloalkyl, vorzugsweise (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Haloalkyl,
- 10 R^{15} , R^{16} unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, R^{17} Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl, wobei die letztgenannten zwei Reste
- 15 R^{18} unsubstituiert oder substituiert sind, Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl oder (C_2-C_6) -Alkynyl, wobei die
- 20 R^{19} analog R^8
 R^{20} analog R^9
 R^{22} u. R^{23} unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_2) -Alkyl sind,
- 25 R^{29} Wasserstoff, Hydroxy, Amino, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, (C_1-C_4) -Alkyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy,
 R^{30} Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,
 die R^{31} u. R^{32} unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,
- 30 R^{33} Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl oder Phenyl, das
- 35 unsubstituiert oder durch einen oder mehrere

- Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Alkoxy substituiert ist,
- R³⁴ (C₁-C₄)-Alkyl, Allyl, Propargyl oder Cycloalkyl,
- 5 R³⁵ u. R³⁶ unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, Sauerstoff oder Schwefel,
- W (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, Halogen oder
- X Mono- oder Di-(C₁-C₂-alkyl)-amino, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Chlor, Chlor, NHCH₃ oder N(CH₃)₂,
- 10 Y (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl oder (C₁-C₄)-Alkylthio, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und
- 15 Z CH oder N

bedeutet,

wobei die Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel III aus
20 WO 94/10154 bekannt sind,

wobei von besonderem Interesse als Kombinationspartner B) Verbindungen der allgemeinen Formel III sind, worin

- 25 R¹ Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Allyl,
R² CO-R⁵, COOR⁶, CO-NR⁸R⁹, CS-NR¹⁰R¹¹, SO₂R¹⁴ oder SO₂NR¹⁵R¹⁶,
- R³ COR¹⁷, COOR¹⁸, CONR¹⁹R²⁰ oder CO-ON=CR²²R²³ ist,
R⁴ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl ist,
- 30 R⁵ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkyl, Cyclopropyl, Phenyl, Benzyl oder Heteroaryl mit 5 oder 6 Ringatomen ist, wobei die letztgenannten 3 Reste unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halogenatome
- 35 substituiert sind,
- R⁶ (C₁-C₄)-Alkyl, Allyl, Propargyl oder Cyclopropyl ist,

- R^8 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl
 oder (C_1-C_4) -Alkoxy)-carbonyl ist
 R^9-R^{11} unabhängig voneinander gleich oder
 verschieden H oder (C_1-C_4) -Alkyl sind,
 5 R^{14} (C_1-C_4) -Alkyl ist,
 R^{15} u. R^{16} unabhängig voneinander gleich oder
 verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl
 sind,
 R^{17} Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl,
 10 (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl
 ist, wobei die letztgenannten zwei Reste
 unsubstituiert oder substituiert sind,
 R^{18} Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl
 oder (C_2-C_6) -Alkynyl, wobei die
 15 letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder
 durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe
 Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylthio und
 $NR^{31}R^{32}$ substituiert sind, oder (C_3-C_6) -
 Cycloalkyl oder (C_3-C_6) -Cycloalkyl- (C_1-C_3) -
 20 Alkyl,
 R^{19} analog R^8
 R^{20} analog R^9
 R^{22} u. R^{23} unabhängig voneinander gleich oder
 verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_2) -Alkyl
 25 sind,
 R^{31} u. R^{32} unabhängig voneinander gleich oder
 verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl
 sind,
 W Sauerstoff oder Schwefel ist,
 30 X (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -
 Haloalkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio, Halogen oder
 Mono- oder Di- (C_1-C_2) -alkyl)-amino ist,
 Y (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Haloalkyl
 oder (C_1-C_4) -Alkylthio ist, und
 35 Z CH oder N
 bedeutet,

wobei von ganz besonderem Interesse als Kombinationspartner

B) auch Verbindungen der allgemeinen Formel III sind,

worin

- | | | |
|----|----------------------|---|
| | R^1 | Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Allyl, |
| 5 | R^2 | $CO-R^5$, $COOR^6$, $CO-NR^8R^9$, $CS-NR^{10}R^{11}$, SO_2R^{14} oder $SO_2NR^{15}R^{16}$, |
| | R^5 | Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_2) -Haloalkyl, Cyclopropyl, Phenyl, Benzyl oder Heteroaryl mit 5 oder 6 Ringatomen ist, wobei die |
| 10 | | letztgenannten 3 Reste unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sind, |
| | R^6 | (C_1-C_4) -Alkyl, Allyl, Propargyl oder Cyclopropyl, |
| 15 | R^8 | Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl oder (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl |
| | R^9-R^{11} | unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder (C_1-C_4) -Alkyl, |
| | R^{14} | (C_1-C_4) -Alkyl und |
| 20 | R^{15} u. R^{16} | unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl, |
- bedeutet,

wobei außerordentlich zweckmäßige Kombinationspartner B)

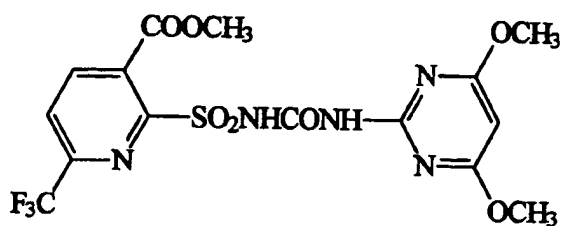
25 Verbindungen der allgemeinen Formel III sind,

worin

- | | | |
|----|-------|--|
| | R^5 | H, CH_3 , C_2H_5 , n- oder i- C_3H_7 , n-, i-, t- oder 2-Butyl, n-Pentyl, CF_3 , CH_2Cl , CCl_3 , CH_2Br , CH_2CCl_3 , Cyclopropyl, Phenyl, Thienyl, Furyl oder Pyridyl, wobei die letztgenannten vier |
| 30 | | Reste durch 1 bis 3 Halogenatome substituiert sein können, |

bedeutet,

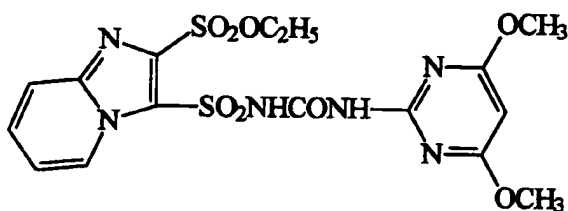
B49) Flupyrsulfuron (DPX-KE459)



bevorzugt als Natriumsalz,
 vorgestellt auf der Brighton Crop Protection Conference
 5 Weeds 1995,

und/oder

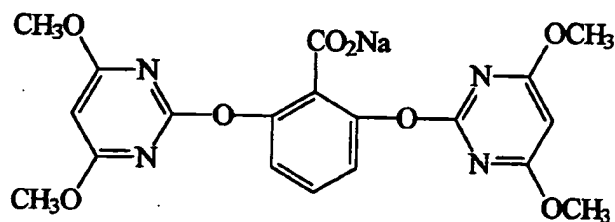
B50) Sulfosulfuron (MON37500)



10 vorgestellt auf der Brighton Crop Protection Conference
 Weeds 1995.

Weiterhin weisen die herbiziden Mittel der Erfindung in
 noch einer weiteren bevorzugten Ausführungsform als
 Komponente vom Typ B

15 B51) KIH-2023



Natrium 2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy]benzoat

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.620

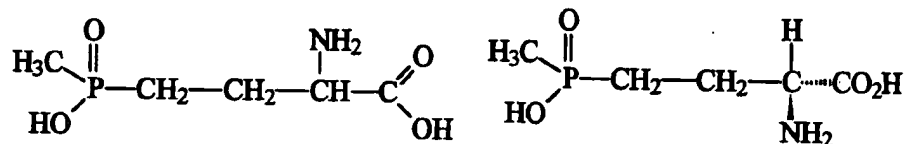
auf.

- Von den Typ B Verbindungen mit Selektivität in Getreide und/oder Mais und Wirksamkeit gegen Gräser und Dikotyle
- 5 {Untergruppe Bc) mit den herbiziden Wirkstoffen B34) - B51) sowie deren gebräuchlichen Abkömmlingen} eignen sich Atrazin, Metsulfuron-methyl, Tribenuron-methyl und/oder Amidosulfuron ganz besonders als Bestandteil eines erfindungsgemäßen herbiziden Mittels.

10

- Eine vierte Untergruppe von Verbindungen, deren Zumischung zu Verbindungen des Typs A die Erzielung von herbiziden Mitteln mit überadditiver Wirksamkeit gestattet, ist die Untergruppe Bd) der im Nichtkulturland nichtselektiven
- 15 und/oder in transgenen Kulturen selektiven Herbizide mit Wirkung gegen Ungräser und Unkräuter. Typ B Substanzen die diese Beschreibung erfüllen sind u. a.

B52) Glufosinate, Glufosinate-P



- 20 4-[Hydroxy(methyl)phosphinoyl]-DL-homoalanin,
4-[Hydroxy(methyl)phosphinoyl]-L-homoalanin,
die jeweils bevorzugt als Glufosinate-Ammonium oder
Glufosinate-P-Ammonium verwendet werden,
Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.541-542 und/oder

25 B53) Glyphosate



N-(Phosphonomethyl)glycin,
das bevorzugt als Glyphosate-isopropylammonium,
Glyphosate-sesquinatium, Glyphosate-trimesium

eingesetzt wird,

Pesticide Manual, 10. Aufl. 1994, S.542-544.

- Kombinationen aus den Wirkstoffen A + B zeigen überadditive
- 5 Effekte, d. h. bei gleicher Kontrolle der Schadpflanzen wird es durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge auf vor allem Getreide und/oder Mais-
- 10 Kulturen zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll. Die Wahl der von den Komponenten A + B einzusetzenden Mengen, das Verhältnis der Komponenten A : B und die zeitliche Reihenfolge der Ausbringung sind dabei ebenso wie beispielsweise die zu wählende Formulierung von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig. In diesem
- 15 Zusammenhang nicht unbedeutend sind u. a. die Art der Mischungspartner, das Entwicklungsstadium der Unkräuter oder Ungräser, das zu bekämpfende Unkrautspektrum, Umweltfaktoren, Klimabedingungen, Bodenverhältnisse etc.
- 20 In ganz besonders bevorzugter erfindungsgemäßer Ausführungsform kennzeichnen sich erfindungsgemäße herbizide Mittel dadurch, daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer Kombination der Verbindungen der Formel I oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) mit
- 25 Verbindungen aus der Gruppe B aufweisen. Dabei ist vor allem hervorzuheben, daß selbst in Kombinationen mit Aufwandmengen oder Gewichtsverhältnissen von A:B, bei denen ein Synergismus nicht in jedem Falle ohne weiteres nachzuweisen ist - etwa weil die Einzelverbindungen
- 30 üblicherweise in der Kombination in sehr unterschiedlichen Aufwandmengen eingesetzt werden oder auch weil die Kontrolle der Schadpflanzen bereits durch die Einzelverbindungen sehr gut ist - den herbiziden Mitteln der Erfindung in der Regel eine synergistische Wirkung
- 35 inhärent ist.

Die Gewichtsverhältnisse A:B der kombinierten Herbizide können wie erwähnt ebenso wie deren Aufwandmengen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Im Rahmen der Erfindung sind Mittel bevorzugt, welche Verbindungen der Formel I oder 5 deren Salze (Typ-A-Verbindungen) und Verbindungen aus der Gruppe B in einem Gewichtsverhältnis von 1:2500 bis 20:1 enthalten.

Vorzugsweise werden folgende Gewichtsverhältnisse angewendet:

Typ-B-Verbindungen	Mischungsverhältnisse A:B	
	Standard	bevorzugt
Ba) Gräserherbizide in Getreide {z.B. B1) - B12)}	1:500 bis 1:1	1:200 bis 1:2
Ba) Gräserherbizide in Mais {z.B. B13) - B15)}	1:30 bis 8:1	1:10 bis 1:1
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B16) - B21)}	1:1500 bis 1:1	1:500 bis 1:10
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B22) u. B23)}	1:500 bis 1:1	1:200 bis 1:3
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B24) - B29)}	1:500 bis 8:1	1:300 bis 2:1
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B30) u. B31)}	1:20 bis 20:1	1:10 bis 10:1
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B32)}	1:250 bis 1:1	1:100 bis 1:3

Typ-B-Verbindungen	Mischungsverhältnisse A:B	
	Standard	bevorzugt
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B33)}	1:2500 bis 1:5	1:2000 bis 1:10
Bc) Gräser- u. Dikotylen- herbizide in Getreide u./o. Mais {z.B. B34) - B40)}	1:2500 bis 1:2	1:2000 bis 1:4
Bc) Gräser- u. Dikotylen- herbizide in Getreide u./o. Mais {z.B. B41) - B51)}	1:40 bis 20:1	1:20 bis 10:1
Bd) Nichtselektive oder nur in transgenen Kulturen selektive Breitbandherbizide {z.B. B52) u. B53)}	1:1500 bis 1:2	1:1000 bis 1:10

Die Aufwandmengen des Herbizids A in den erfindungsgemäßen
5 Wirkstoffkombinationen liegen zwischen 0,1 und 100 g ai/ha
(ai = active ingredients, d.h. Aufwandmenge bezogen auf den
aktiven Wirkstoff), bevorzugt zwischen 2 und 40 g ai/ha.

Die Aufwandmengen von Verbindungen des Typs B betragen in den erfindungsgemäßen Mischungen in der Regel:

Typ-B-Verbindungen	Aufwandmengen g ai/ha	
	Standard	bevorzugt
Ba) Gräserherbizide in Getreide {z.B. B1) - B12)}	10 bis 4000	50 bis 1000
Ba) Gräserherbizide in Mais {z.B. B13) - B15)}	5 bis 60	5 bis 30
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B16) - B21)}	50 bis 3000	100 bis 2000
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B22) u. B23)}	50 bis 1000	100 bis 500
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B24) - B29)}	5 bis 1000	10 bis 500
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B30) u. B31)}	3 bis 25	5 bis 20
Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B32)}	50 bis 500	100 bis 250

Bb) Dikotylenherbizide in Getreide u. Mais {z.B. B33)}	500 bis 2500	750 bis 2000
Bc) Gräser- u. Dikotylen- herbizide in Getreide u./o. Mais {z.B. B34) - B40)}	100 bis 5000	250 bis 2500
Bc) Gräser- u. Dikotylen- herbizide in Getreide u./o. Mais {z.B. B41) - B51)}	2 bis 80	5 bis 50
Bd) Nichtselektive oder nur in transgenen Kulturen selektive Breitbandherbizide {z.B. B52) u. B53)}	100 bis 3000	100 bis 1000

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der beiden Komponenten vorliegen, 5 die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder auch als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden

- 10 Die Wirkstoffe der Typen A und B können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage:
- 15 Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate (SL), konzentrierte Emulsionen (BW) wie Öl-in-Wasser und

Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Kapselsuspensionen (CS), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, Stäubemittel (DP), ölmischbare
5 Lösungen (OL), Beizmittel, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- oder Streuapplikation, wasserlösliche Granulate (SG), wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und
10 Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide
15 Formulations", Marcel Dekker N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere
20 Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.;
25 Marsden "Solvents Guide, 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss.
30 Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen,
35 Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, sowie Antidots,

Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Besonders vorteilhaft werden die Herbizid-Kombinationen der
5 Erfindung hergestellt, indem man die Verbindungen der
Formel I oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) mit einer
oder mehreren Verbindungen des Typs B analog einer üblichen
Pflanzenschutzformulierung aus der Gruppe enthaltend
wasserlösliche Spritzpulver (WP), wasserdispergierbare
10 Granulate (WDG), wasseremulgierbare Granulate (WEG),
Suspoemulsionen (SE) und Öl-Suspensionskonzentrate (SC)
formuliert.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare
Präparate, die neben den Wirkstoffen außer einem
15 Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer
und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel),
z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte
Fettalkohole und Fettamine,
Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder
20 Alkylarylsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-
dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch
oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des
25 Wirkstoffes oder der Wirkstoffe in einem organischen
Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon,
Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten
oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder
mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art
30 (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können
beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure
Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder
nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester,
Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether,
35 Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte (z. B.

Blockcopolymere), Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder andere Polyoxyethylensorbitanester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes
5 oder der Wirkstoffe mit fein verteilten Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes oder der Wirkstoffe auf adsorptionsfähiges, granuliertes
10 Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial.
15 Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbettgranulierung, Tellergranulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt. Auch können geeignete Wirkstoffe
20 in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 2
25 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Typen A und B, neben üblichen Formulierungshilfsmitteln.

Die Konzentrationen der Wirkstoffe A + B können in den Formulierungen verschieden sein. In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der
30 Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 25 Gew.-%, meistens 5

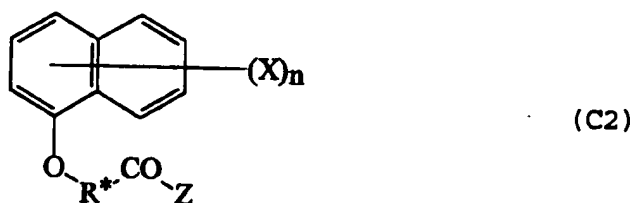
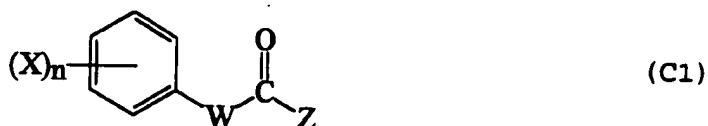
bis 20 Gew.-% Wirkstoffe, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Wirkstoffe. Bei Granulaten wie dispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame
5 Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen
10 gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Farb- und Trägerstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

15 Aufgrund der relativ geringen Aufwandmenge der erfindungsgemäßen Kombinationen A + B ist deren Verträglichkeit in aller Regel schon sehr gut. Insbesondere wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen eine Senkung der absoluten Aufwandmenge erreicht, verglichen mit der
20 Einzelanwendung eines herbiziden Wirkstoffs. Um die Verträglichkeit und/oder Selektivität der erfindungsgemäßen Herbizidkombinationen gewünschtenfalls noch zu steigern ist es allerdings von Vorteil, diese gemeinsam in Mischung oder zeitlich getrennt nacheinander zusammen mit Safenern oder
25 Antidots anzuwenden. Als Safener oder Antidots für die erfindungsgemäßen Kombinationen in Frage kommenden Verbindungen sind z. B. aus EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (US-A-4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) und den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP 90/01966
30 (WO-91/08202) und PCT/EP 90/02020 (WO-91/078474) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere geeignete Safener kennt man aus EP-A-94 349 (US-A-4,902,304), EP-A-191 736 (US-A-4,881,966) und EP-A-0 492
35 366 und der dort zitierten Literatur.

Günstigenfalls kennzeichnen sich die herbiziden Mischungen oder Anwendungskombinationen der Erfindung durch einen zusätzlichen Gehalt an

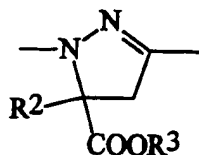
C) einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln C1 und C2,



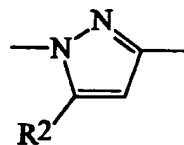
- 5 worin
- X Wasserstoff, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-
- Alkoxy, Nitro oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl
- bedeutet,
- Z OR¹, SR¹, NR¹R, wobei R Wasserstoff, (C₁-C₆)-
- 10 Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder gegebenenfalls
- substituiertes Phenyl bedeutet, oder für
- einen gesättigten oder ungesättigten 3- bis
- 7-gliedrigen Heterozyklus mit mindestens
- 15 einem N-Atom und bis zu drei Heteroatomen
- steht, der über das N-Atom mit der
- Carbonylgruppe verbunden ist und
- unsubstituiert oder durch Reste aus der
- Gruppe (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder
- 20 gegebenenfalls substituiertes Phenyl
- substituiert ist, vorzugsweise einen Rest der
- Formel OR¹, NHR¹ oder N(CH₃)₂, insbesondere
- OR¹,
- R* eine (C₁-C₂)-Alkylenkette (= (C₁-C₂)-
- Alkandiylkette), die noch mit ein oder zwei
- 25 (C₁-C₄)-Alkylresten oder mit [(C₁-C₃)-

Alkoxy]carbonyl substituiert sein kann,
 vorzugsweise $-\text{CH}_2-$,
 R¹ Wasserstoff, (C₁-C₁₈)-Alkyl, (C₃-C₁₂)-
 Cycloalkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl oder (C₂-C₈)-
 5 Alkinyl,
 wobei die vorstehenden C-haltigen Reste
 unsubstituiert oder ein- oder mehrfach,
 vorzugsweise bis zu dreifach, durch gleiche
 oder verschiedene Reste aus der Gruppe
 10 enthaltend Halogen, Hydroxy, (C₁-C₈)-Alkoxy,
 (C₁-C₈)-Alkylthio, (C₂-C₈)-Alkenylthio, (C₂-
 C₈)-Alkinylthio, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-
 Alkinyloxy, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₃-C₇)-
 Cycloalkoxy, Cyano, Mono- und Di-(C₁-C₈)-
 15 alkyl-amino, Carboxy, (C₁-C₈)-Alkoxy-
 carbonyl, (C₂-C₈)-Alkenyloxy-carbonyl, (C₁-
 C₈)-Alkylthio-carbonyl, (C₂-C₈)-Alkinyloxy-
 carbonyl, (C₁-C₈)-Alkyl-carbonyl, (C₂-C₈)-
 Alkenyl-carbonyl, (C₂-C₈)-Alkinyl-carbonyl,
 20 1-(Hydroxyimino)-(C₁-C₆)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-
 Alkylimino]-(C₁-C₄)-alkyl, 1-[(C₁-C₄)-
 Alkoxyimino]-(C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₈)-Alkyl-
 carbonylamino, (C₂-C₈)-Alkenyl-carbonylamino,
 (C₂-C₈)-Alkinyl-carbonylamino, Aminocarbonyl,
 25 (C₁-C₈)-Alkyl-aminocarbonyl, Di-(C₁-C₆)-alkyl-
 aminocarbonyl, (C₂-C₆)-Alkenyl-aminocarbonyl,
 (C₂-C₆)-Alkinyl-aminocarbonyl, (C₁-C₈)-Alkoxy-
 carbonylamino, (C₁-C₈)-Alkyl-amino-
 carbonylamino, (C₁-C₆)-Alkylcarbonyloxy, das
 30 unsubstituiert oder durch Halogen, NO₂, (C₁-
 C₄)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes
 Phenyl substituiert ist, (C₂-C₆)-Alkenyl-
 carbonyloxy, (C₂-C₆)-Alkinyl-carbonyloxy, (C₁-
 C₈)-Alkyl-sulfonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₆)-
 35 alkoxy, Phenyl-(C₁-C₆)-alkoxy-carbonyl,
 Phenoxy, Phenoxy-(C₁-C₆)-alkoxy, Phenoxy-(C₁-
 C₆)-alkoxy-carbonyl, Phenylcarbonyloxy,

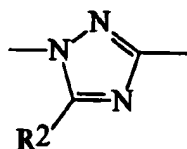
- Phenylcarbonylamino, Phenyl-(C₁-C₆)-alkyl-carbonylamino, wobei die letztgenannten neun Reste im Phenylring unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert sind, und Reste der Formeln SiR'₃, -O-SiR'₃, R'₃Si-(C₁-C₈)-alkoxy, -CO-O-NR'₂, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂, -O-NR'₂, CH(OR')₂ und -O-(CH₂)_m-CH(OR'₂)₂,
 worin die R' in den genannten Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine (C₂-C₆)-Alkylenkette und m= 0 bis 6 bedeuten, und ein Rest der Formel R''O-CHR'''(OR'')-(C₁-C₆)-alkoxy,
 worin die Reste R'' unabhängig voneinander (C₁-C₄)-Alkyl oder zusammen einen (C₁-C₆)-Alkylenrest und R''' Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, substituiert sind,
 R Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet,
 30 n eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3,
 W ein divalenter heterozyklischer Rest mit 5 Ringatomen der Formeln W1 bis W4,



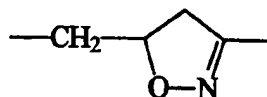
(W1)



(W2)



(W3)



(W4)

worin

R^2 Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Halogenalkyl, (C_3-C_{12}) -Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und

R^3 Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_8) -Halogenalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy- (C_1-C_4) -alkyl, (C_1-C_6) -Hydroxyalkyl, (C_3-C_{12}) -Cycloalkyl oder Tri- $((C_1-C_4)$ -alkyl)-silyl sind,

bedeuten, oder die Salze der genannten Verbindungen.

Sofern es im einzelnen nicht anders definiert wird, gelten für die Reste in den Formel die folgenden Definitionen:

- 15 Alkyl, Alkenyl und Alkynyl sind geradkettig oder verzweigt und haben bis zu 8, vorzugsweise bis zu 4 C-Atome; entsprechendes gilt für den aliphatischen Teil substituiertes Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste oder davon abgeleitete Reste wie Haloalkyl (= Halogenalkyl),
- 20 Hydroxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxy, Alkanoyl, Halogenalkoxy etc.;

Alkyl bedeutet zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl und 2-Butyl, Pentyle, insbesondere n-Pentyl und neo-Pentyl, Hexyle, wie n-Hexyl und i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl bedeutet beispielsweise unter anderem Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en und 1-Methyl-but-2-en; Alkynyl bedeutet unter anderem Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in;

- 10 Cycloalkyl hat vorzugsweise 3 bis 8 C-Atome und steht z. B. für Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Cycloalkyl kann gegebenenfalls bis zu zwei (C_1 - C_4)-Alkylreste als Substituenten tragen.

- Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor oder Chlor; Halogenalkyl (= Haloalkyl), -alkenyl und -alkynyl bedeuten durch Halogen mono-, di- oder polysubstituiertes Alkyl, Alkenyl beziehungsweise Alkynyl, zum Beispiel wie CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , $CHCl_2$, CH_2CH_2Cl ;
- 20 Halogenalkoxy (= Haloalkoxy) ist zum Beispiel unter anderem OCF_3 , $OCHF_2$, OCH_2F , CF_3CF_2O , CF_3CH_2O ;

- Aryl weist vorzugsweise 6 bis 12 C-Atome auf und ist z. B. Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl. Entsprechendes gilt für davon abgeleitete Reste wie
- 25 Aryloxy, Aroyl, oder Aroylalkyl;

- gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht beispielsweise für Phenyl, das unsubstituiert ist oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise ein-, zwei- oder dreifach, durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, (C_1 - C_4)-Halogenalkyl, (C_1 - C_4)-Halogenalkoxy, (C_1 - C_4)-Alkylthio, (C_2 - C_5)-Alkoxycarbonyl, (C_2 - C_5)-Alkylcarbonyloxy, Carbonamid, (C_2 - C_5)-Alkylcarbonylamino, Di[(C_1 - C_4)-Alkyl]aminocarbonyl und Nitro substituiert ist, zum Beispiel o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3-

und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -
Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl oder
o-, m- und p-Methoxyphenyl. Entsprechendes gilt für
gegebenenfalls substituiertes Aryl.

- 5 Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße herbizide
Mittel, wobei in den Verbindungen der Formel C1 und C2,

R¹ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₇)-
Cycloalkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl oder (C₂-C₈)-
Alkinyl,
10 wobei die vorstehenden C-haltigen Reste
 unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch
 Halogen oder ein- oder zweifach, vorzugsweise
 einfach Reste aus der Gruppe Hydroxy, (C₁-
 C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₂-C₄)-
15 Alkenyloxy, (C₂-C₆)-Alkinyloxy, Mono- und Di-
 ((C₁-C₂)-alkyl)-amino, (C₁-C₄)-Alkoxy-
 carbonyl, (C₂-C₄)-Alkenyloxy-carbonyl, (C₂-
 C₄)-Alkinyloxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-
 carbonyl, (C₂-C₄)-Alkenyl-carbonyl, (C₂-C₄)-
20 Alkinyl-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl,
 Phenyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy-carbonyl,
 Phenoxy, Phenoxy-(C₁-C₄)-alkoxy, Phenoxy-(C₁-
 C₄)-alkoxy-carbonyl, wobei die letztgenannten
 sechs Reste im Phenylring unsubstituiert oder
25 ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe
 Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-
 C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy und
 Nitro substituiert sind, und Reste der
 Formeln SiR'₃, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂ und -O-NR'₂-
30 CH(OR')₂, worin die R' in den genannten
 Formeln unabhängig voneinander Wasserstoff,
 (C₁-C₂)-Alkyl, Phenyl, das unsubstituiert
 oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der
 Gruppe Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy,
35 (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy

und Nitro substituiert ist, oder paarweise eine (C₄-C₅)-Alkandiylkette bedeuten, substituiert sind,

5 R² Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₆)-Haloalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl oder Phenyl und

 R³ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Haloalkyl, ((C₁-C₄)-Alkoxy)-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)-Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl oder Tri-((C₁-C₄)-alkyl)-silyl

10 bedeutet.

Von besonderem Interesse sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in den Verbindungen der Formeln C1 und C2,

15 X Wasserstoff, Halogen, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Halogen oder (C₁-C₂)-Halogenalkyl

 bedeutet.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel, wobei in 20 den Verbindungen der Formel C1,

 X Wasserstoff, Halogen, Nitro oder (C₁-C₄)-Halogenalkyl,

 Z ein Rest der Formel OR¹,

 n eine ganze Zahl von 1 bis 3,

25 R¹ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl,

 wobei die vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert sind oder ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen oder ein- oder zweifach, vorzugsweise unsubstituiert oder einfach, durch Reste aus der Gruppe Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkoxy, ((C₁-C₄)-Alkoxy)-carbonyl, (C₂-C₆)-Alkenyloxy-carbonyl, ((C₂-

30

5 C₆)-Alkinyloxy)-carbonyl und Reste der
 Formeln SiR'₃, -O-N=CR'₂, -N=CR'₂, -O-NR'₂,
 worin die Reste R' in den genannten Formeln
 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-
 C₄)-Alkyl oder paarweise eine (C₄-C₅)-
 Alkylenkette bedeuten, substituiert sind,
 R² Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₆)-Haloalkyl,
 (C₃-C₇)-Cycloalkyl oder Phenyl und
 R³ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Haloalkyl,
 10 ((C₁-C₄)-Alkoxy)-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)-
 Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl oder Tri-
 ((C₁-C₄)-alkyl)-silyl
 bedeuten.

Bevorzugt sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel,
 15 wobei in den Verbindungen der Formel C2,

X Wasserstoff, Halogen oder (C₁-C₄)-
 Halogenalkyl und n eine ganze Zahl von 1 bis
 3, vorzugsweise (X)_n = 5-Cl,
 Z ein Rest der Formel OR¹,
 20 R* CH₂ und
 R¹ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Haloalkyl,
 ((C₁-C₄)-Alkoxy)-(C₁-C₄)-alkyl oder ((C₁-C₄)-
 Alkenyloxy)-(C₁-C₄)-alkyl, vorzugsweise (C₁-
 C₈)-Alkyl,
 25 bedeuten.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide
 Mittel mit Verbindungen der Formel C1, worin

W W1
 X Wasserstoff, Halogen oder (C₁-C₂)-
 30 Halogenalkyl und n = 1 - 3,
 insbesondere (X)_n = 2,4-Cl₂,
 Z ein Rest der Formel OR¹,

- R^1 Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_1-C_4) -Hydroxyalkyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, $((C_1-C_4)$ -Alkoxy)- (C_1-C_4) -alkyl, Tri- $((C_1-C_2)$ -alkyl)-silyl, vorzugsweise (C_1-C_4) -Alkyl,
 5 R^2 Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl oder (C_3-C_7) -Cycloalkyl, vorzugsweise Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl und
 R^3 Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_1-C_4) -Hydroxyalkyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl,
 10 $((C_1-C_4)$ -Alkoxy)- (C_1-C_4) -alkyl oder Tri- $((C_1-C_2)$ -alkyl)-silyl, vorzugsweise H oder (C_1-C_4) -Alkyl,

bedeuten.

- Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße
 15 herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel C1, worin

- W W_2
 X Wasserstoff, Halogen oder (C_1-C_2) -Halogenalkyl und $n = 1 - 3$, insbesondere $(X)_n = 2,4-Cl_2$,
 20 Z ein Rest der Formel OR^1 ,
 R^1 Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_1-C_4) -Hydroxyalkyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, $((C_1-C_4)$ -Alkoxy)- (C_1-C_4) -alkyl, Tri- $((C_1-C_2)$ -alkyl)-silyl, vorzugsweise (C_1-C_4) -Alkyl, und
 25 R^2 Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,

bedeuten.

- Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße
 30 herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel C1, worin

- W W_3

- X Wasserstoff, Halogen oder (C₁-C₂)-Halogenalkyl und n= 1 - 3, insbesondere (X)_n = 2,4-Cl₂,
- Z ein Rest der Formel OR¹,
- 5 R¹ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Hydroxyalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, ((C₁-C₄)-Alkoxy)-(C₁-C₄)-alkyl, Tri-((C₁-C₂)-alkyl)-silyl, vorzugsweise (C₁-C₄)-Alkyl, und
- R² (C₁-C₈)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkyl,
- 10 vorzugsweise, C₁-Haloalkyl, bedeuten.

Besonders bevorzugt sind auch erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel C1, worin

- W W4
- 15 X Wasserstoff, Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder (C₁-C₂)-Halogenalkyl und n= 1 - 3, vorzugsweise CF₃ oder (C₁-C₄)-Alkoxy,
- Z ein Rest der Formel OR¹ und
- 20 R¹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder ((C₁-C₄)-Alkoxy)-carbonyl-(C₁-C₄)-alkyl, vorzugsweise ((C₁-C₄)-Alkoxy)-CO-CH₂-, ((C₁-C₄)-Alkoxy)-CO-C(CH₃)H-, HO-CO-CH₂- oder HO-CO-C(CH₃)H-, bedeuten.

- 25 Die Verbindungen der Formeln C1 sind aus EP-A-0 333 131, EP-A-0 269 806, EP-A-0 346 620, Internationale Patentanmeldung PCT/EP 90/01966 und Internationale Patentanmeldung PCT/EP 90/02020 und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort
- 30 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel C2 sind aus EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach oder analog den dort beschriebenen

Verfahren hergestellt werden. Sie werden ferner in der DE-A-40 41 121.4 vorgeschlagen.

Besonders bevorzugte Antidots oder Safener oder Gruppen von Verbindungen die sich als Safener oder Antidots für die
5 vorbeschriebenen Produktkombinationen der Erfindung bewährt haben sind unter anderem:

- a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (d.h. der Formel C1, worin $W = W1$ und $(X)_n = 2,4-Cl_2$), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-1) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 91/07874 (PCT/EP 90/02020) beschrieben sind;
- 10 b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure (d. h. der Formel C1, worin $W = W2$ und $(X)_n = 2,4-Cl_2$), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben sind;
- 15 20 c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (d. h. der Formel C1, worin $W = W3$ und $(X)_n = 2,4-Cl_2$), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-6, Fenchlorazol) und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-0 174 562 und EP-A-0 346 620);
- 25 30 d) Verbindungen vom Typ der Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure (d. h. der Formel C1, worin $W = W4$ und $(X)_n = 2,4-Cl_2$), Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-

- Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-8) und
- 5 verwandte Verbindungen wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966) beschrieben sind;
- e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure (d. h. der Formel C2, worin $(X)_n = 5\text{-Cl}$, Wasserstoff, $Z = \text{OR}^1$,
- 10 $R^* = \text{CH}_2$), vorzugsweise Verbindungen wie
- (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (C2-1),
- (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-
- 15 yl)-ester (C2-2),
- (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-4-allyl-oxy-butylester (C2-3),
- (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-1-allyl-oxy-prop-2-
- ylester (C2-4),
- 20 (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureethylester (C2-5),
- (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäuremethylester (C2-6),
- (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureallyylester (C2-7),
- (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-(2-propyleniminoxy)-1-ethylester (C2-8),
- 25 (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (C2-9)
- und verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind;
- 30 f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure, d. h. der Formel C2, worin $(X)_n = 5\text{-Cl}$, Wasserstoff, $Z = \text{OR}^1$, $R^* = -\text{CH}(\text{COO-Alkyl})-$, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäurediallyylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäurediallyylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäurediallyylester,
- 35 malonsäurediallyylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäurediallyylester,

malonsäuremethylethylester und verwandte Verbindungen wie sie in der deutschen Patentanmeldung P 40 41 121.4 beschrieben und vorgeschlagen worden sind;

- g) sowie Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -
5 propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

Die genannten Verbindungen sind außerdem zumindest
10 teilweise in der EP-A-0 640 587 beschrieben, auf die hiermit zu Offenbarungszwecken bezug genommen wird.

Neben den beschriebenen Safenern und Antidots für Verbindungen der Formel I werden in der genannten Offenlegungsschrift auch Mischungen mit Standardherbiziden
15 erwähnt. Hierbei mangelt es jedoch zum einen einer notwendigen Individualisierung der Verbindungen der Formel I, da diese von einer sehr viel breiteren allgemeinen Formel in der EP-A-0 640 587 mitumfaßt werden, zum anderen gibt es dort keinerlei Hinweise auf die überraschende
20 überadditive Wirkungssteigerung der hierin offenbarten Kombinationen.

Die Safener (Antidote) der vorstehenden Gruppen a) bis g) (insbesondere Verbindungen der Formeln C1 und C2) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim
25 Einsatz der Produktkombinationen gemäß der Erfindung in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit der Herbizide gegen Schädnpflanzen zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Mischungen von Herbiziden ganz erheblich erweitert werden
30 und insbesondere ist durch die Verwendung von Safenern der Einsatz von Kombinationen möglich, die bislang nur beschränkt oder mit nicht ausreichendem Erfolg eingesetzt werden konnten, d. h. von Kombinationen, die ohne Safener

in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung zu nicht ausreichender Kontrolle der Schadpflanzen führten.

Die herbiziden Mischungen gemäß der Erfindung und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige
5 Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid (Gruppe A, i.e. Verbindungen der Formel I) kann innerhalb weiter Grenzen variieren und ist vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis
10 10 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 5 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbiziden (Typ-A- und Typ-B-Verbindungen) und Safener sind vom Typ der verwendeten Herbizidmischung und/oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und
15 lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Die Safener vom Typ C) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die
20 Saatfurchen eingebracht oder zusammen mit der Herbizidmischung vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen
25 Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit der Herbizidmischung. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter
30 Grenzen schwanken und sind in der Regel im Bereich von 0,001 bis 1 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 kg Wirkstoff je Hektar.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher

Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen
5 werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, daß dadurch
10 gekennzeichnet ist, daß man auf diese oder die Anbaufläche eine herbizid wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Kombination von Wirkstoffen A + B appliziert. Die Wirkstoffe können auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche ausgebracht werden. In
15 bevorzugter Verfahrensvariante werden die Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) in Aufwandmengen von 0,1 bis 100 g ai/ha, bevorzugt von 2 bis 40 g ai/ha ausgebracht, während die Aufwandmengen für die Verbindungen vom Typ B von 1 bis 5000 g ai/ha betragen.
20 Bevorzugt ist die Ausbringung der Wirkstoffe der Typen A und B gleichzeitig oder zeitlich getrennt im Gewichtsverhältnis 1:2500 bis 20:1. Weiterhin besonders bevorzugt ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten
25 konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Da die Kulturverträglichkeit der erfindungsgemäßen
30 Kombinationen bei gleichzeitig sehr hoher Kontrolle der Schädipflanzen ausgesprochen gut ist, können diese als selektiv angesehen werden. In bevorzugter Verfahrensabwandlung werden herbizide Mittel mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen daher zur
35 selektiven Bekämpfung unerwünschter Pflanzen eingesetzt.

Besonders günstig gestaltet sich das Verfahren zur selektiven Bekämpfung von Schädipflanzen bei Einsatz der Kombinationspartner vom Typ B) aus den Untergruppen Ba) bis Bc), wenn die herbiziden Mittel der Erfindung in

5 Nutzpflanzenkulturen wie Getreide, Mais, Reis, Zuckerrohr, in Plantagenkulturen, auf Grün- oder Weideland eingesetzt werden.

Die Kombinationspartner vom Typ A bekämpfen alleine

10 angewendet im Vorauf- wie im Nachaufverfahren in Getreide sowie Mais, in Nichtkulturland und Plantagenkulturen bereits ein recht breites Spektrum an annuellen und perrenierenden Unkräutern, Ungräsern und Cyperaceen.

15 Das Wirkungsspektrum der Typ A Verbindungen wird durch die Kombination mit den in der Erfindung genannten Typ-B-Partnern noch weiter verbessert.

20 So ergänzen und verstärken die Verbindungen B1) bis B12) u. a. die Wirkung bei der Bekämpfung von Ungräsern in Getreide und teilweise auch die Wirkung gegen Unkräuter in Getreide, jeweils sowohl im Vorauf- als auch im Nachaufverfahren.

25 Die Sulfonylharnstoffe aus der Untergruppe Ba) (Verbindungen B13) bis B15)) dienen vor allem zur wirkungsvolleren Bekämpfung von Ungräsern und Unkräutern vornehmlich im Nachaufverfahren in Mais.

30 Die Kombinationspartner B16) bis B21) aus der Gruppe Bb) gehören meist zu den Wuchsstoffherbiziden, die die Wirkung der Typ-A Verbindungen in einer Vielzahl landwirtschaftlich genutzter Kulturarten (bevorzugt Getreide und Mais) vor

35 allem bei der Bekämpfung von Unkräutern und Cyperaceen verbessern. Angewendet werden sie bevorzugt im Nachaufverfahren.

Die Verbindungen B22) und B23) sind herbizide Wirkstoffe, die vornehmlich die Wirksamkeit der Unkrautbekämpfung in Mais und Getreide verbessern. Sie werden hauptsächlich im
5 Nachauflaufverfahren eingesetzt. Die Nitrodiphenylether B24) bis B29) werden sowohl im Vor- als auch Nachauflaufverfahren eingesetzt. Sie dienen zur Wirkungsverbesserung in Getreide, Mais aber auch Reis oder Soja.

10

Die Azole und Pyrazole aus der Untergruppe Bb) (z. B. B30) und B31)) können besonders vorteilhaft mit vergleichsweise niedrigen Aufwandmengen im Nachauflaufverfahren zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in Getreide eingesetzt
15 werden. B33) verbessert das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen Kombinationen im Vor- und Nachauflaufverfahren bei der Bekämpfung von Unkräutern in Getreide und anderen Kulturarten, während B33) ein herbizider Wirkstoff ist, der in einer Vielzahl
20 landwirtschaftlicher Kulturpflanzen im Nachauflaufverfahren zur Unkrautbekämpfung eingesetzt wird.

Die Triazine und Chloracetanilide aus der Untergruppe Bc) (z.B. B34) bis B40)) sind weitverbreitete Wirkstoffe, die
25 sowohl im Voraufbau als auch im Nachauflauf zur Steigerung der Wirksamkeit der Typ-A-Verbindungen bei der Bekämpfung von Ungräsern und Unkräutern vorallem in Mais aber teilweise auch in Getreide, Nichtkulturland oder Plantagenkulturen eingesetzt werden können.

30

Die Verbindungen B41) bis B51) schließlich (Untergruppe Bc)) dienen in der Erfindung bevorzugt zur Bekämpfung von Unkraut - teilweise auch Ungras - in Getreide und teilweise im Mais sowie in Kartoffeln, im Grünland oder im
35 Nichtkulturland im Nach- aber teilweise auch im Voraufbauverfahren.

Je nach Natur des Kombinationspartners B können die erfindungsgemäßen herbiziden Kombinationen vorteilhaft zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen auch im Nichtkulturland und/oder in transgenen Kulturen, wie Mais, 5 Reis, Soja, Getreide u.a., eingesetzt werden. Hierfür eignen sich insbesondere die Partner aus der Gruppe Bd) (Verbindungen B52) und B53)).

Dabei umfaßt der Begriff Nichtkulturland nicht nur Wege, 10 Plätze, Industrie- und Gleisanlagen, die regelmäßig von Unkraut freizuhalten sind, vielmehr fallen auch Plantagenkulturen im Rahmen der Erfindung unter diesen Oberbegriff. Demnach lassen sich die erfindungsgemäßen Kombinationen (vor allem mit den Kombinationspartnern aus 15 der Untergruppe Bd)), die ein breites Unkrautspektrum erfassen, was von annuellen und perennierenden Unkräutern wie beispielsweise Agropyron, Paspalum, Cynodon, Imperata über Pennisetum, Convolvulus und Cirsium bis hin zu Rumex und anderen reicht, zur selektiven Bekämpfung von 20 Schadpflanzen in Plantagenkulturen wie Ölpalme, Kokospalme, Gummibaum (Hevea brasiliensis), Zitrus, Ananas, Baumwolle, Kaffee, Kakao u.a. sowie im Obst- und Weinbau einsetzen. Ebenso können die erfindungsgemäßen Kombinationen im Ackerbau im sogenannten „no till“ bzw. „zero till“- 25 Verfahren eingesetzt werden. Sie können aber auch wie bereits erwähnt im eigentlichen Nichtkulturland, d.h. nichtselektiv auf Wegen, Plätzen etc. angewendet werden, um diese Flächen von unerwünschtem Pflanzenwuchs freizuhalten. Die an sich nichtselektiven Kombinationspartner der Gruppe 30 Bd) werden aber nicht nur bei entsprechender Widerstandsfähigkeit der Kulturpflanzen zu selektiven Herbiziden, auch bei Einsatz in sogenannten transgenen Kulturen sind Kombinationen gemäß der Erfindung selektiv. Transgene Kulturen sind solche, in denen die Pflanzen durch 35 genetische Manipulation gegen an sich nichtselektive Herbizide resistent gemacht werden. Dergestalt veränderte Kulturpflanzen, wie z.B. Mais, Getreide oder Soja lassen

dann den selektiven Einsatz von Kombinationen mit B52) und/oder B53) zu.

- Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei gemeinsamer
- 5 Anwendung von 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäureestern und/oder ihren Salzen mit einem oder mehreren Wirkstoffen aus der Gruppe B, otionell und besonders bevorzugt zusätzlich mit einem oder mehreren Safenern aus der Gruppe C, überadditive
- 10 (= synergistische) Effekte auftreten. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die der eingesetzten Einzelprodukte bei alleiniger Anwendung. Diese Effekte erlauben
- ♦ eine Reduzierung der Aufwandmenge,
 - 15 ♦ die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern,
 - ♦ eine schnellere und sicherere Wirkung,
 - ♦ eine längere Dauerwirkung,
 - ♦ eine komplette Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer
 - 20 oder wenigen Applikationen, und
 - ♦ eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes der Wirkstoffe in Kombination.

- Die genannten Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche
- 25 Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen bezüglich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

- 30 Folgende Beispiele dienen zu Erläuterung der Erfindung:

1. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination und 90

Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

- 5 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoffe A + B, 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- 10 c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile Wirkstoffe A + B mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (°Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis 277 °C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- 15 d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- 20 e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten, indem man 75 Gew.-Teile Wirkstoffe A + B, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium, 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat, 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und 7 Gew.-Teile Kaolin mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- 25 30 f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoffe A + B

- 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
2 Gew.-Teile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,
1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,
5 17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und
50 Gew.-Teile Wasser
auf einer Kolloidmühle homogenisiert und
vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt
und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm
10 mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.
- g) Ein Extruder-Granulat erhält man, indem man 20 Gew.-
Teile der Wirkstoffe A + B, 3 Gewichtsteile
ligninsulfonsaures Natrium, 1 Gewichtsteil
Carboxymethylcellulose und 76 Gewichtsteile Kaolin
15 vermischt, vermahlt und mit Wasser anfeuchtet. Dieses
Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom
getrocknet.

2. Biologische Beispiele

Die nachfolgend genannten Beispiele wurden im Gewächshaus
20 und teilweise in Feldversuchen erarbeitet.

Feldversuche

Dabei wurden im Getreide nach natürlichem Auflaufen der
Unkräuter die Herbizide bzw. die Kombinationen mit
Parzellenspritzgeräten appliziert. Nach der Anwendung
25 wurden die Effekte, wie Schädigung der Kulturpflanzen und
Wirkung auf Unkräuter/Ungräser durch visuelle Bonituren
bewertet. Die herbizide Wirkung wurde durch den Vergleich
von unbehandelten zu behandelten Parzellen bzgl. der
Beeinflussung des Pflanzenwachstums und chlorotischer und
30 nekrotischer Effekte bis zum totalen Absterben der
Unkräuter qualitativ und quantitativ bewertet (0-100%). Die
Anwendung erfolgte im 2-4 Blattstadium der Kulturpflanzen

und Unkräuter. Die Auswertung erfolgte ca. 4 Wochen nach Applikation.

Gewächshausversuche

In den Gewächshausversuchen wurden die Kulturpflanzen und
5 Unkräuter/Ungräser in 13er Töpfen angezogen und im 2-4
Blattstadium behandelt. Anschließend wurden die Töpfe bei
guten Wachstumsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit,
Wasserversorgung) im Gewächshaus aufgestellt.

Die Auswertungen erfolgten vergleichbar denen in den
10 Feldversuchen, d.h. visuelle Bonituren der behandelten
Pflanzen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Varianten.
Diese Auswertungen wurden 3 Wochen nach der Applikation der
Prüfpräparate und deren Kombinationen durchgeführt. Die
Versuche waren mit zweifacher Wiederholung angelegt worden.

15 Bewertung der Kombinationseffekte in den Beispielen

Bei der Bewertung der Kombinationseffekte wurde die Wirkung
der Einzelkomponenten addiert und mit der Wirksamkeit der
dosierungsgleichen Mischungen verglichen. Oft zeigte sich,
daß die Kombinationen höhere Wirkungsgrade als die Summe
20 der Einzelwirkungen zeigte.

In Fällen mit weniger deutlichen Effekten wurde nach der
COLBY-Formel der Erwartungswert errechnet und mit dem
empirisch ermittelten Ergebnis verglichen. Der errechnete,
theoretisch zu erwartende Wirkungsgrad einer Kombination
25 wird ermittelt nach der Formel von S. R. Colby:
„Calculation of synergistic and antagonistic responses of
herbicide combinations“, Weeds 15 (1967), Seiten 20 bis 22.

Die Formel lautet für Zweierkombinationen:

$$30 \quad E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

und für die Kombination von drei herbiziden Wirkstoffen
entsprechend:

$$5 \quad E = X + Y + Z + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000} - \frac{XY + XZ + YZ}{100}$$

wobei

X = % Schädigung durch Herbizid A bei x kg ai/ha
Aufwandmege;

10 Y = % Schädigung durch Herbizid B bei y kg ai/ha
Aufwandmenge;

Z = % Schädigung durch ein weiteres Herbizid C bei z kg
ai/ha Aufwandmenge;

15 E = Erwartungswert, d.h. zu erwartende Schädigung durch die
Herbizide A + B (oder A+B+C) bei x + y (oder x + y + z)
kg ai/ha

20 Dabei konnte von synergistischen Effekten ausgegangen
werden, wenn der empirische Wert grösser als der
Erwartungswert war. Bei Kombinationen mit wirkstoffgleichen
Einzelkomponenten konnten auch Vergleiche über die
Summenformel angestellt werden.

25 In der Mehrzahl der Fälle ist die synergistische
Wirkungssteigerung jedoch so hoch, daß auf das Kriterium
nach Colby verzichtet werden kann; die Wirkung der
Kombination übersteigt dann deutlich die formale
(zahlenmäßige) Summe der Wirkungen der Einzelstoffe.

30 Es sei besonders darauf hingewiesen, daß eine Beurteilung
des Synergismus bei den hier eingesetzten Wirkstoffen die
stark unterschiedlichen Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe
berücksichtigen muß. Es ist somit nicht sinnvoll, die
Wirkungen der Wirkstoffkombinationen und die
Einzelwirkstoffe jeweils bei gleichen Aufwandmengen zu
vergleichen. Die erfindungsgemäß einzusparenden
Wirkstoffmengen werden nur durch die überadditive

Wirkungssteigerung bei Einsatz der kombinierten Aufwandmengen oder durch die Verringerung der Aufwandmengen beider Einzelwirkstoffe in den Kombinationen im Vergleich zu den Einzelwirkstoffen bei jeweils gleicher Wirkung
5 erkennbar.

Tabelle 1

Wirkstoff(e)	g ai/ha	PHACA % Bekämpfung	APESV	TRZAW % Schäden
A)	3	0	85	0
	5	15	93	0
	10	35	97	0
	20	53	98	0
B3)	225	0	0	0
	450	0	0	0
	900	0	8	0
A) + B3)	3 +450	90 (0+0)	97 (85+0)	0
	5 +450	90 (15+0)	97 (93+0)	0

PHACA = Phalaris canariensis

APESV = Apera spica venti

5 TRZAW = Triticum aestivum

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäuremethylesters

B3) = Diclofop-methyl

10 () = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

Tabelle 2

Wirkstoff(e)	g ai/ha	% Bekämpfung		TRZAW % Schäden
		LOLMU	PHACA	
A)	3	0	0	0
	5	5	15	0
	10	10	35	0
	20	48	53	0
B1)	18	0	0	0
	37	0	0	0
	75	8	60	0
A) + B1)	3 + 37	58 (0+0)	88 (0+0)	0
	5 + 37	83 (5+0)	97 (15+0)	0
	10 + 37	85 (10+0)	99 (35+0)	0
B5)	10	0	0	0
	20	0	0	0
	40	5	5	0
A) + B5)	3 + 20	75 (0+0)	70 (0+0)	0
	5 + 20	85 (5+0)	80 (15+0)	0
	10 + 10	81 (10+0)	78 (35+0)	0

LOLMU = Lolium multiflorum

PHACA = Phalaris canariensis

5 TRZAW = Triticum aestivum

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäuremethylesters

10 B1) = Puma S[®] = Mischung aus Fenoxaprop-P-ethyl und dem Safener Fenchlorazol-ethyl = 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(trichloromethyl)-1H-1,2,4-triazol-3-carboxyethylester im Verhältnis 2:1

B5) = Topik[®] = Mischung aus Clodinafop-propargyl und den Safener Cloquintocet-methyl im Verhältnis 4:1

15 () = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

Tabelle 3

Wirkstoff(e)	g ai/ha	% Bekämpfung		TRZAW % Schäden
		LOLMU	PHACA	
A)	3	0	0	0
	5	5	15	0
	10	10	35	0
	20	48	53	0
B2)	375	0	0	0
	750	0	0	0
	1500	0	50	0
A) + B2)	3 +1500	20 (0+0)	80 (0+50)	0
	5 +1500	43 (5+0)	85 (15+50)	0
	10 +1500	55 (10+0)	83 (35+50)	0
B8)	375	0	0	0
	750	0	0	0
	1500	20	13	5
A) + B8)	3 +750	93 (0+0)	99 (0+0)	5
	10 +375	93 (10+0)	99 (35+0)	5

LOLMU = Lolium multiflorum

PHACA = Phalaris canariensis

5 TRZAW = Triticum aestivum

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäuremethylesters

B2) = Isoproturon (Arelon®)

10 B8) = Imazamethabenz-methyl (Assert®)

() = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

Tabelle 4

Wirkstoff(e)	g ai/ha	ECHCR % Bekämpfung	ZEAMA % Schäden
A)	10	65	0
	20	75	0
	40	80	0
	80	88	0
B13)	15	0	0
	30	73	0
	60	75	2
A) + B13)	10 + 15	97 (65+0)	3
B14)	5	15	0
	10	60	2
	20	85	3
A) + B14)	10 + 5	80 (65+15)	0
	10 + 10	{70}	0
		92 (65+60) {86}	

ECHCR = Echinochloa crus galli

ZEAMA = Zea Mays

5 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäuremethylesters

B13) = Nicosulfuron

B14) = Rimsulfuron

10 () = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

{ } = Erwartungswert nach Colby

Tabelle 5

Wirkstoff(e)	g ai/ha	LOLMU FALCO		TRZAW
		% Bekämpfung		% Schäden
A)	2,5	68	73	0
	5	75	85	0
	10	83	88	0
	20		97	10
	40		98	15
	80		99	18
	160		99	28
B17)	150		0	0
	500		68	3
	1000		75	0
A) + B17)	10 +250		94 (88+ 0)	0
	5 +500		98 (85+68) {95}	0
B16)	125		0	0
	250		15	0
	500		55	0
	1000		68	0
A) + B16)	10 +125		91 (88+ 0)	0
B20)	50	5		0
	100	10		0
	200	18		0
	400	40		10
A) + B20)	5 + 50	78 (75+ 5)		0
	10 + 100	{76} 94 (93+10) {86}		0
B21)	50		73	0
	100		80	0
	200		95	0
A) + B21)	5 + 100		99 {97}	0
	10 + 50		98 {97}	0
	10 + 100		100 {98}	0

LOLMU = Lolium multiflorum

- FALCO = Fallopia convolvulus
 TRZAW = Triticum aestivum
 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-
 1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-
 5 benzoessäuremethylesters
 B17) = MCPA-Natriumsalz
 B16) = Mecoprop-P
 B20) = Dicamba
 B21) = Fluroxypyr (Starane®)
 10 () = % Wirkung der Einzelwirkstoffe
 { } = Erwartungswert nach Colby

Tabelle 6

Wirkstoff(e)	g ai/ha	CENCY % Bekämpfung	SECCW % Schäden
A)	5	0	0
	10	30	0
	15	60	5
B16)	600	30	0
	2500	70	0
A) + B16)	10 +600	100 (30+30)	0

- 15 CENCY = Centaurea cyanus
 SECCW = Secale cereale
 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-
 1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-
 benzoessäuremethylesters
 20 B16) = Mecoprop-P
 () = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

Tabelle 7

Wirkstoff(e)	g ai/ha	GALAP VIOAR % Bekämpfung		TRZAW % Schäden
A)	2,5	35	58	0
	5	58	75	0
	10	60	95	2
	20	99	98	10
B22)	62,5	0		0
	125	3		0
	250	10		0
	500	18		0
A) + B22)	10 + 125	68 (60+ 3)		0
	10 + 250	85 (60+10)		0
B25)	4		3	0
	8		18	0
	15		38	0
	30		62	0
A) + B25)	5 + 15		93 (75+38) {85}	0
B32)	13	0		0
	25	0		0
	50	5		0
	100	5		0
A) + B32)	10 +13	98 (60+ 0)		0

LOLMU = Lolium multiflorum

VIOAR = Viola arvensis

TRZAW = Triticum aestivum

5 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäuremethylesters

B22) = Ioxynil

B25) = Fluoroglycofen-ethyl (Compete®)

10 B32) = Diflufenican

() = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

{ } = Erwartungswert nach Colby

Tabelle 8

Wirkstoff(e)	g ai/ha	ECHCR % Bekämpfung	ZEAMA % Schäden
A)	10	65	0
	20	73	0
	40	80	0
	80	88	0
B36)	375	0	0
	750	0	0
	1500	3	0
	3000	3	0
A) + B36)	10 + 375	88 (65+0)	0
	10 + 750	93 (65+0)	0

ECHCR = Echinochloa crus galli

ZEAMA = Zea Mays

5 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäuremethylesters

B36) = Atrazin

() = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

Tabelle 9

Wirkstoff(e)	g ai/ha	% Bekämpfung		TRZAW % Schäden
		FALCO	CENCY	
A)	2,5	73	30	0
	5	85	43	0
	10	88	58	2
	20	97	78	10
	40	98		15
B42)	1		0	0
	3		0	0
	5		0	0
	10		0	0
A) + B42)	2,5 + 3		50 (30+ 0)	0
	5 + 3		75 (43+ 0)	0
	10 + 3		78 (58+ 0)	0
B43)	5	88		0
	10	93		0
	20	95		0
	40	97		0
A) + B43)	5 + 5	100 (85+88) {98}		0

CENCY = Centaurea cyanus

FALCO = Fallopia convolvulus

5 TRZAW = Triticum aestivum

A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-benzoesäuremethylesters

B42) = Metsulfuron-methyl (Gropper®)

10 B43) = Tribenuron-methyl (Pointer®)

() = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

{ } = Erwartungswert nach Colby

Tabelle 10

Wirkstoff(e)	g ai/ha	CENCY % Bekämpfung	SECCW % Schäden
A)	5	0	0
	10	30	0
	15	60	5
B41)	20	25	0
A) + B41)	10 + 20	95 (30+25)	0

CENCY = Centaurea cyanus

SECCW = Secale cereale

5 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-
1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-
benzoesäuremethylesters

B41) = Amidosulfuron

() = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

Tabelle 11

Wirkstoff(e)	g ai/ha	GALAP	AVEFA	MERAN
		% Bekämpfung		
A)	5	75	60	70
	10	98	80	94
B52)	150	55	60	65
	300	73	70	78
	450	85	80	90
A) + B52)	5 + 150	99 (75+55) {89}	90 (60+60) {84}	98 (70+65) {98}

10 GALAP = Gallium aparine

AVEFA = Avena fatua

MERAN = Mercurialis annua

15 A) = Natriumsalz des 4-Iodo-2-[3-(4-methoxy-6-methyl-
1,3,5-triazin-2-yl)ureidosulfonyl]-
benzoesäuremethylesters

B52) = Glufosinate-ammonium

() = % Wirkung der Einzelwirkstoffe

{ } = Erwartungswert nach Colby

Die Beispiele zeigen, daß durch die Einzelwirkstoffe einzelne Unkräuter nur in hohen Dosierungen gut bekämpft werden. Die Kombinationspartner in niedrigen Dosierungen appliziert, zeigen in der Regel nur geringe, bei weitem
5 nicht die in der Praxis geforderte Wirksamkeit. Nur durch die gemeinsame Anwendung der Wirkstoffe lassen sich gute Effekte gegen alle geprüften Unkrautarten erzielen. Dabei wurde die additive Wirkung aus den Einzelkomponenten deutlich übertroffen, d. h., daß das geforderte
10 Bekämpfungsniveau durch deutlich niedrigere Aufwandmengen erzielt wird. Durch diese Effekte wird das Wirkungsspektrum deutlich breiter.

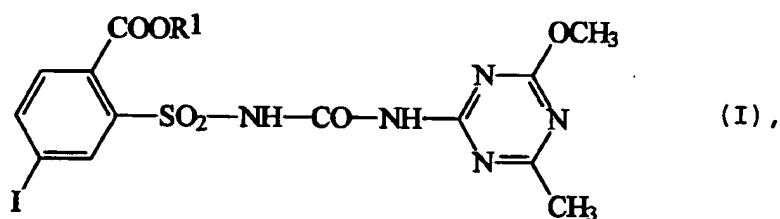
Die Kulturverträglichkeit, in Form von Schädigungen bewertet, wird nicht negativ beeinflusst, d. h. daß die
15 Kombinationen als voll selektiv bewertet werden können.

Weitere Vorteile und Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Patentansprüchen.

Patentansprüche

1. Herbizide Mittel, enthaltend

- 5 A) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der substituierten Phenylsulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I und deren landwirtschaftlich akzeptierten Salze



worin

- 10 R¹ (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₄)-Alkenyl, (C₃-C₄)-Alkinyl oder (C₁-C₄)-Alkyl, das ein- bis vierfach durch Reste aus der Gruppe Halogen und (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert ist, bedeutet

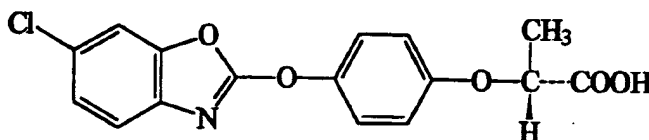
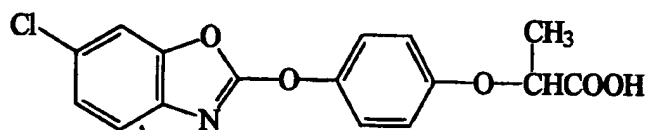
und

- 15 B) mindestens eine herbizid wirksame Verbindung aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
- Ba) selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Gräser wirksamen Herbiziden,
- 20 Bb) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle wirksamen Herbiziden,
- Bc) selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksamen Herbiziden und
- Bd) im Nichtkulturland nichtselektiven und/oder in transgenen Kulturen selektiven Herbiziden mit Wirkung
- 25 gegen Ungräser und Unkräuter,
- besteht.

2. Mittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß im Herbizid der Formel (I) oder dessen Salz
R¹ Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl, n-, tert.-,
5 2-Butyl oder Isobutyl, n-Pentyl, Isopentyl,
n-Hexyl, Isohexyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-
Heptyl, 1-Methylhexyl oder 1,4-Dimethylpentyl
bedeutet.
- 10 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß im Herbizid der Formel (I) oder dessen Salz R¹
Methyl bedeutet.
- 15 4. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Salz des Herbizids der Formel (I) durch Ersatz
des Wasserstoffs der -SO₂-NH-Gruppe durch ein Kation
20 aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und
Ammonium, bevorzugt Natrium, gebildet wird.
5. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Gräser
wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die die 2-
(4-Aryloxyphenoxy)propionsäuren, bevorzugt deren Ester,
30 Harnstoffe, Sulfonylharnstoffe, Cyclohexandionoxime,
Arylalanine, 2,6-Dinitroaniline, Imidazolinone und
Difenzoquat umfaßt.
6. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden
35 Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere

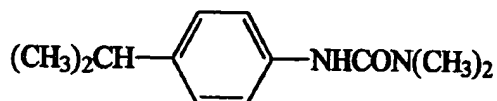
selektiv in Getreide gegen Gräser wirksame Herbizide
aus der Gruppe enthält, die aus

B1) Fenoxaprop, Fenoxaprop-P

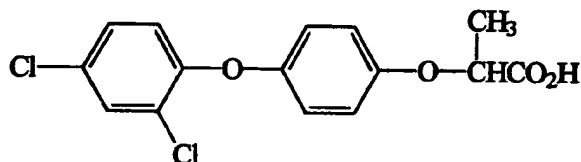


5

B2) Isoproturon

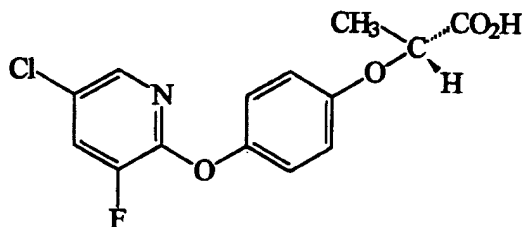


B3) Diclofop

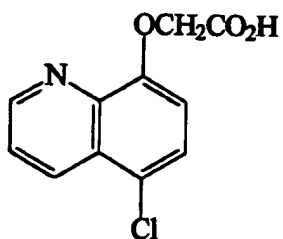


10

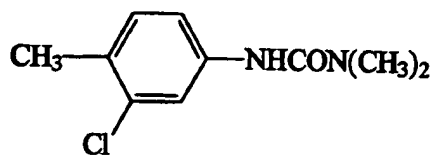
B4) Clodinafop



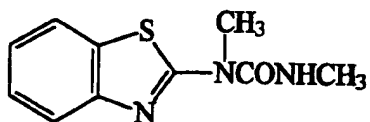
B5) Mischungen aus B4) und
Cloquintocet



B6) Chlorotoluron

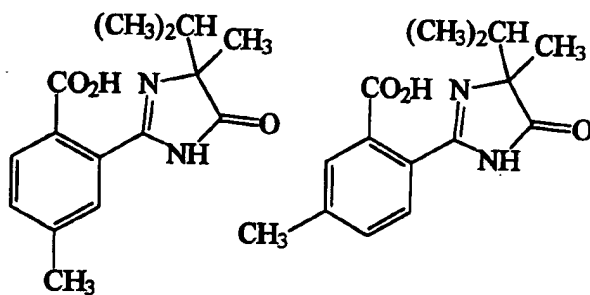


B7) Methabenzthiazuron

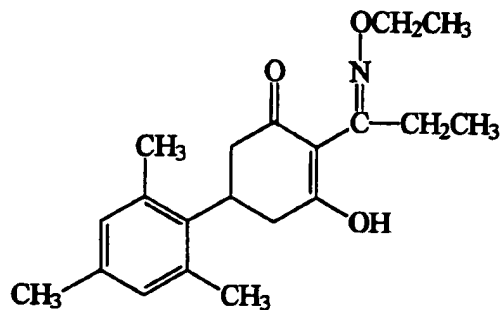


5

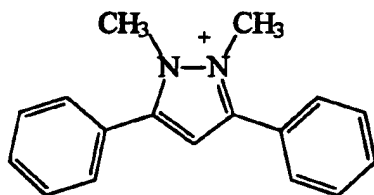
B8) Imazamethabenz



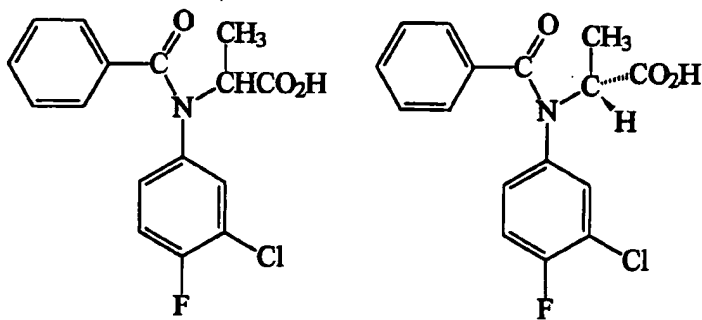
B9) Tralkoxydim



B10) Difenzoquat

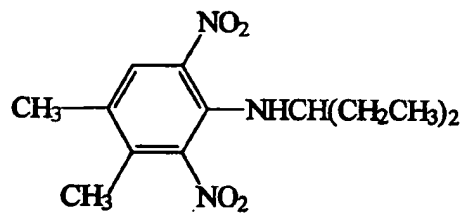


5 B11) Flamprop, Flamprop-M



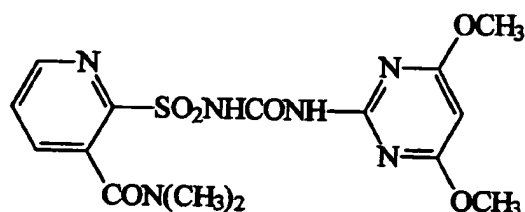
und

B12) Pendimethalin

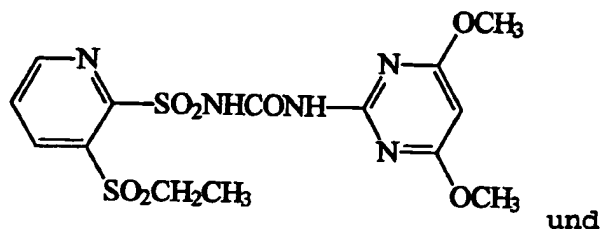


besteht.

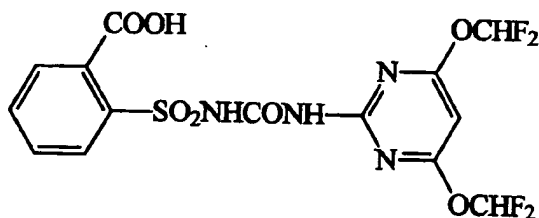
7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
selektiv in Mais gegen Gräser wirksame Herbizide aus
5 der Gruppe enthält, die aus
B13) Nicosulfuron



B14) Rimsulfuron



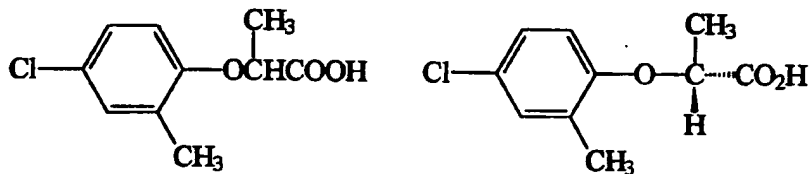
- 10 B15) Primisulfuron



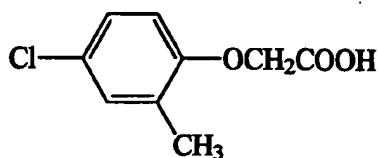
besteht.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß es als Herbizide vom Typ B Diclofop-methyl,
Fenoxaprop-P-ethyl, Isoproturon, Mischungen von
Clodinafop-propargyl mit Cloquintocet-mexyl,
Imazamethabenz-methyl, Nicosulfuron und/oder
Rimsulfuron enthält.

9. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
5 selektiv in Getreide und/oder in Mais gegen Dikotyle
wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die
Aryloxyalkylcarbonsäuren, Hydroxybenzonitrile,
Diphenylether, Azole und Pyrazole, Diflufenican und
Bentazon umfaßt.
10. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
15 selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle
wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus
B16) Mecoprop, Mecoprop-P

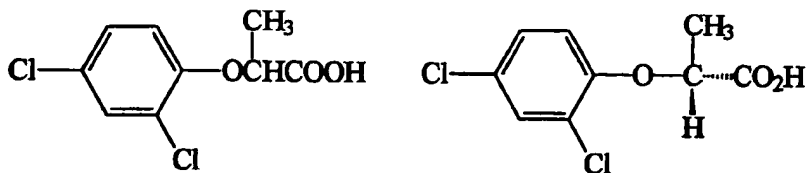


B17) MCPA

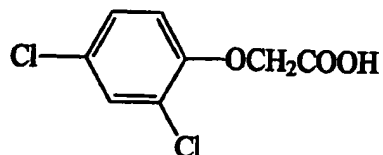


20

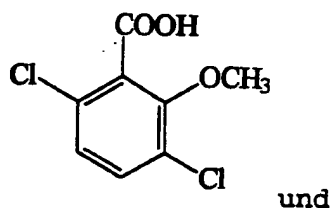
B18) Dichlorprop, Dichlorprop-P



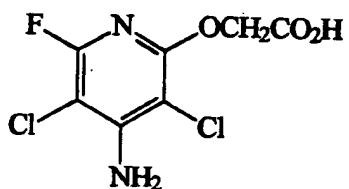
B19) 2,4-D



B20) Dicamba



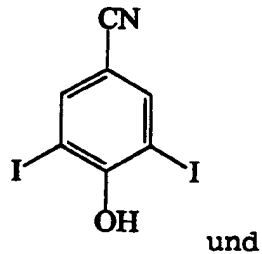
5 B21) Fluroxypyr



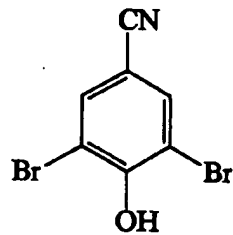
besteht.

11. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
 10 oder 9,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
 selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle
 wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus

B22) Ioxynil



B23) Bromoxynil



5 besteht.

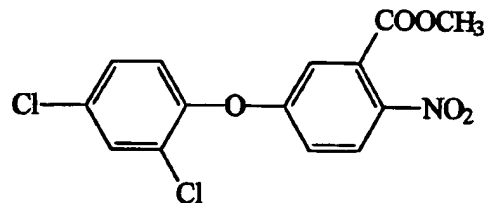
12. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
oder 9,

dadurch gekennzeichnet,

10 daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle
wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus

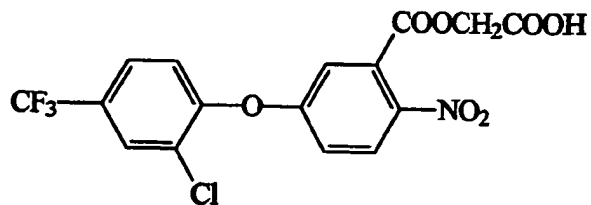
B24) Bifenox

Methyl-5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat

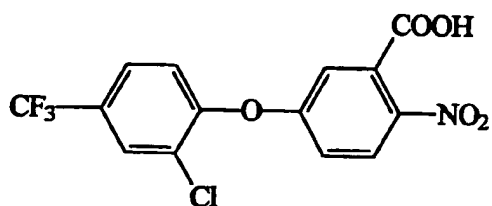


15

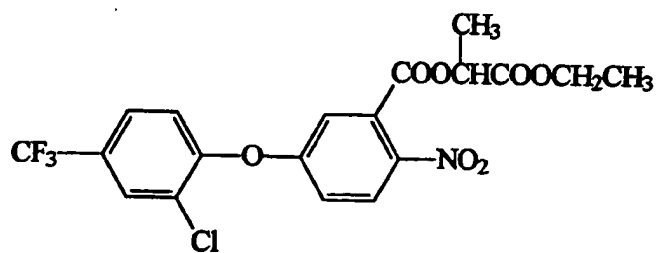
B25) Fluoroglycofen



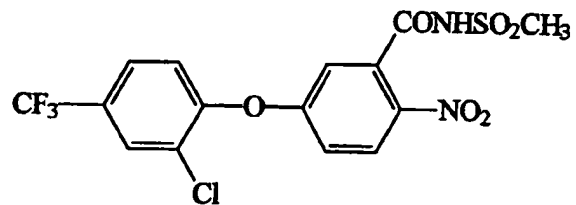
B26) Acifluorfen



5 B27) Lactofen

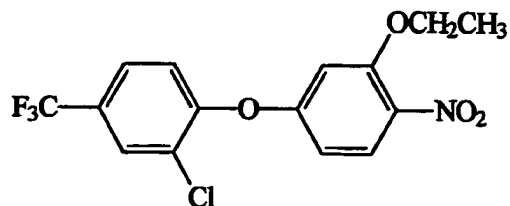


B28) Fomesafen



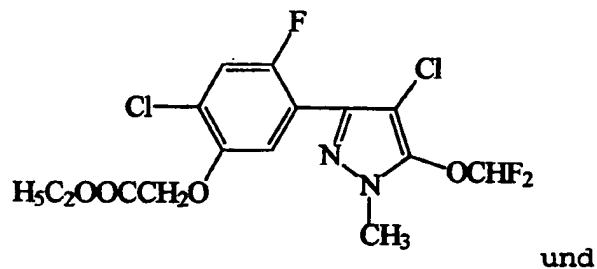
und

B29) Oxyfluorfen

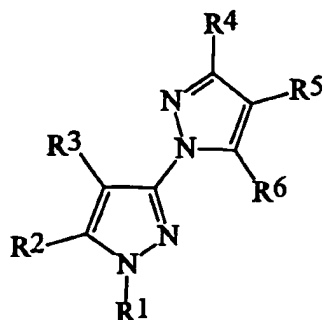


besteht.

- 5 13. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
selektiv in Getreide und/oder Mais gegen Dikotyle
10 wirksame Herbizide aus der Gruppe enthält, die aus
B30) ET-751



B31) Azolen der allgemeinen Formel II



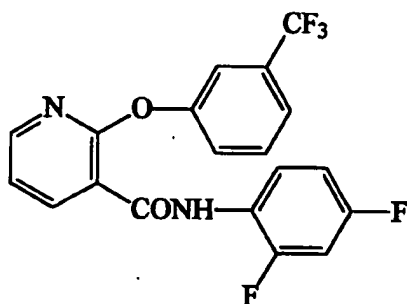
(II),

- worin
- R^1 (C₁-C₄)-Alkyl ist,
- R^2 (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio oder (C₁-C₄)-Alkoxy ist, von denen jeder Rest durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann, oder
- 5 R^1 und R^2 zusammen die Gruppe (CH₂)_m bilden mit m = 3 oder 4,
- R^3 Wasserstoff oder Halogen ist,
- 10 R^4 Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl ist,
- R^5 Wasserstoff, Nitro, Cyano oder eine der Gruppen -COOR⁷, -C(=X)NR⁷R⁸ oder -C(=X)R¹⁰ ist,
- R^6 Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio oder -NR¹¹R¹² ist,
- 15 R^7 und R^8 gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl sind, oder
- R^7 und R^8 zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind einen gesättigten 5 oder 6 gliedrigen carbozyklischen Ring bilden,
- 20 R^{10} Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl ist, wobei letztere gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiert sein können, und
- 25 R^{11} u. R^{12} gleich oder verschieden Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl sind, wobei
- R^{11} u. R^{12} zusammen mit dem Stickstoff, an den sie gebunden sind, einen 3, 5 oder 6 gliedrigen carbozyklischen oder aromatischen Ring bilden
- 30 können, in welchem ein C-Atom optionell durch ein O-Atom ersetzt sein kann;

besteht.

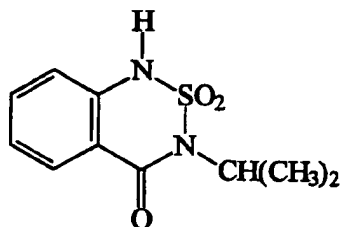
14. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
- 35 oder 9,
- dadurch gekennzeichnet,

daß es als Herbizid vom Typ B das selektiv in Getreide
und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame
B32) Diflufenican



5 enthält.

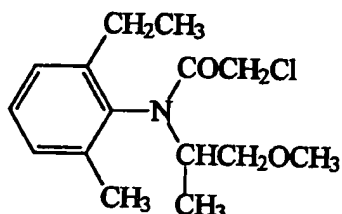
15. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
oder 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizid vom Typ B das selektiv in Getreide
und/oder Mais gegen Dikotyle wirksame
10 B33) Bentazon



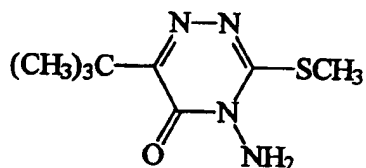
enthält.

16. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis
15,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B MCPA, Mecoprop, Dicamba,
Fluroxypyr, Diflufenican, Ioxynil und/oder
Fluoroglycofen enthält.

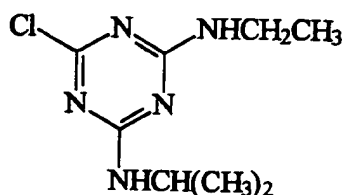
17. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
selektiv in Getreide und gegebenenfalls selektiv in
Mais gegen Gräser und Dikotyle wirksame Herbizide aus
5 der Gruppe enthält, welche Triazinderivate,
Chloracetanilide, KIH-2023 und von den in Formel I
angegebenen Sulfonylharnstoffen verschiedene
Sulfonylharnstoffe umfaßt.
- 10 18. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
oder 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
15 Herbizide aus der Gruppe enthält, die
B34) Metolachlor



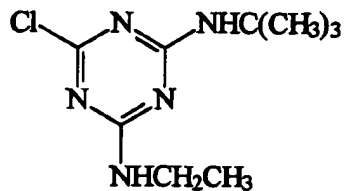
B35) Metribuzin



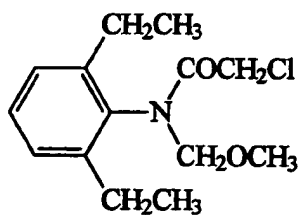
20 B36) Atrazin



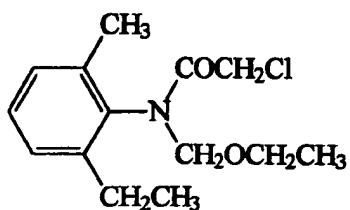
B37) Terbutylazin



B38) Alachlor

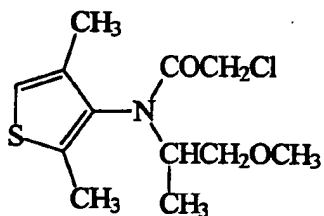


5 B39) Acetochlor



und

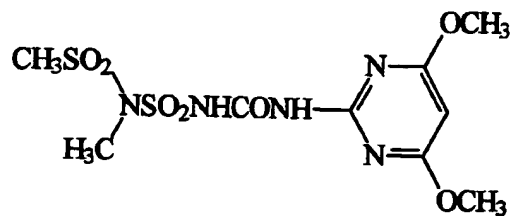
B40) Dimethenamid



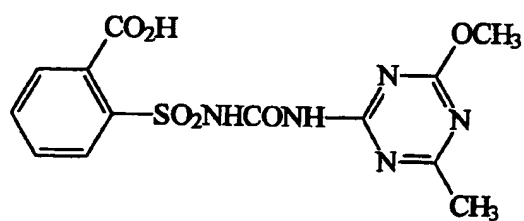
umfaßt.

- 10 19. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4
oder 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
Herbizide aus der Gruppe enthält, die

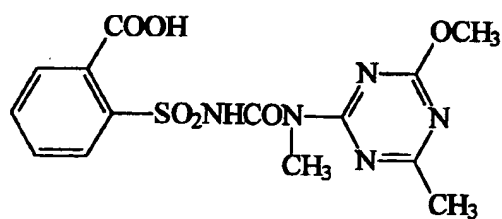
B41) Amidosulfuron



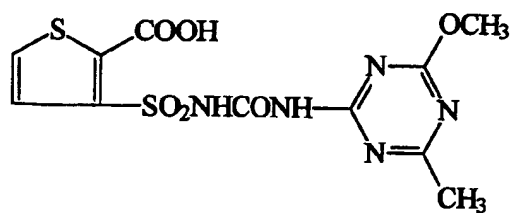
B42) Metsulfuron



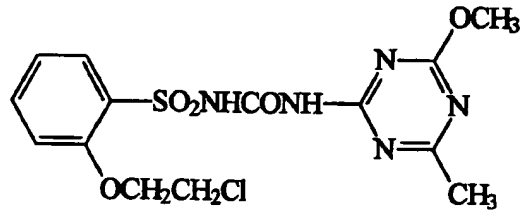
5 B43) Tribenuron



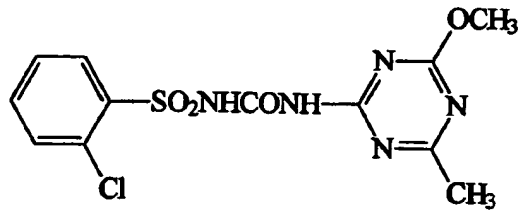
B44) Thifensulfuron



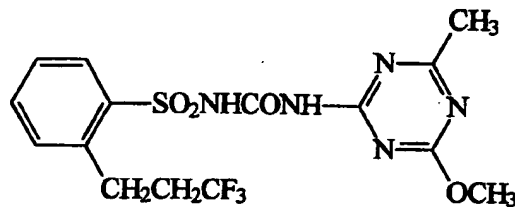
B45) Triasulfuron



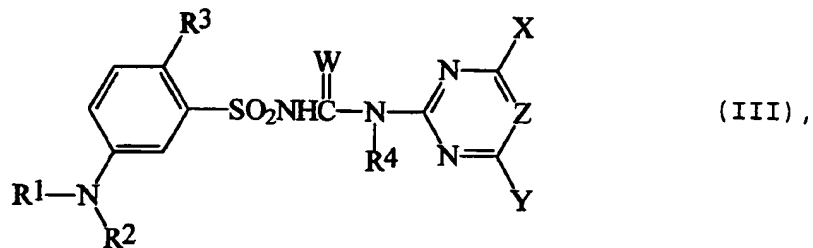
B46) Chlorsulfuron



5 B47) Prosulfuron oder CGA-152005



B48) Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel III



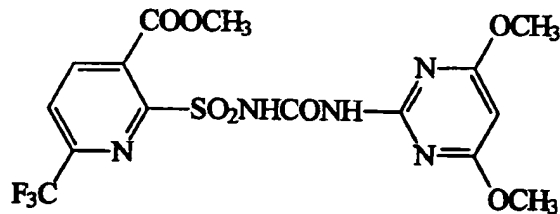
worin

10 R^1 Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl oder Allyl
ist,

- R^2 CO-R^5 , COOR^6 , $\text{CO-NR}^8\text{R}^9$, $\text{CS-NR}^{10}\text{R}^{11}$, SO_2R^{14} oder $\text{SO}_2\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$
 R^3 COR^{17} , COOR^{18} , $\text{CONR}^{19}\text{R}^{20}$ oder $\text{CO-ON=CR}^{22}\text{R}^{23}$ ist,
 R^4 Wasserstoff oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl ist,
5 R^5 Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ -Haloalkyl, Cyclopropyl, Phenyl, Benzyl oder Heteroaryl mit 5 oder 6 Ringatomen ist, wobei die letztgenannten 3 Reste unsubstituiert oder durch ein oder mehrere Halogenatome substituirt sind,
10 R^6 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, Allyl, Propargyl oder Cyclopropyl ist,
 R^8 Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Haloalkyl oder $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy})$ -carbonyl ist
15 $R^9\text{-R}^{11}$ unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl sind,
 R^{14} $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl ist,
 R^{15} u. R^{16} unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl sind,
20 R^{17} Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Haloalkyl, $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Heteroaryl ist, wobei die letztgenannten zwei Reste unsubstituiert oder substituirt sind,
25 R^{18} Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_2\text{-C}_6)$ -Alkenyl oder $(\text{C}_2\text{-C}_6)$ -Alkinyl, wobei die letztgenannten drei Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkylthio und $\text{NR}^{31}\text{R}^{32}$ substituirt sind, oder $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Cycloalkyl oder $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ -Cycloalkyl- $(\text{C}_1\text{-C}_3)$ -Alkyl,
30 R^{19} analog R^8
 R^{20} analog R^9
35 R^{22} u. R^{23} unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder $(\text{C}_1\text{-C}_2)$ -Alkyl sind,

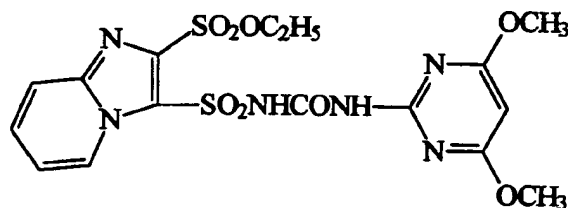
- R^{31} u. R^{32} unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl sind,
- W Sauerstoff oder Schwefel ist,
- 5 X (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Haloalkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio, Halogen oder Mono- oder Di- (C_1-C_2) -alkyl)-amino ist,
- Y (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Haloalkyl oder (C_1-C_4) -Alkylthio ist, und
- 10 Z CH oder N bedeutet,

B49) Flupyrsulfuron (DPX-KE459)



und/oder

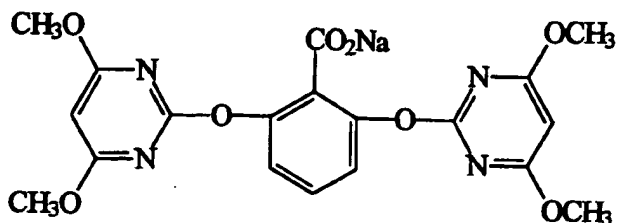
15 B50) Sulfosulfuron (MON37500)



einschließt.

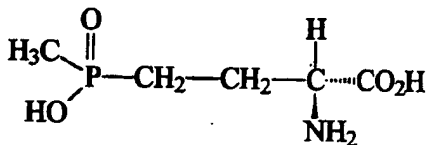
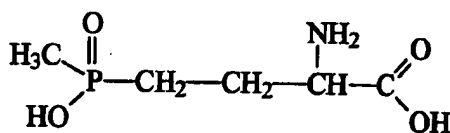
20. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder 17,
- 20 dadurch gekennzeichnet,
- daß es als Herbizid vom Typ B

B51) KIH-2023



enthält.

21. Mittel nach einem der Ansprüche 18 oder 19,
 5 dadurch gekennzeichnet,
 daß es als Herbizid vom Typ B Atrazin, Metsulfuron-
 methyl, Tribenuron-methyl und/oder Amidosulfuron
 enthält.
- 10 22. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß es als Herbizide vom Typ B ein oder mehrere
 nichtselektiv im Nichtkulturland und/oder selektiv in
 transgenen Kulturen gegen Ungräser und Unkräuter
 15 wirkende Herbizide aus der Gruppe enthält, die
 B52) Glufosinate, Glufosinate-P



und

B53) Glyphosate



20

umfaßt.

23. Mittel nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als Herbizid vom Typ B Glufosinate-Ammonium
enthält.
- 5
24. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer
Kombination der Verbindungen der Formel I oder deren
Salze (Typ-A-Verbindung) mit Verbindungen aus der
Gruppe B aufweisen.
- 10
25. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie die Verbindungen der Formel I oder deren Salze
(Typ-A-Verbindungen) und die Verbindungen aus der
Gruppe B in einem Gewichtsverhältnis von 1:2500 bis
20:1 enthalten.
- 15
26. Mittel nach einem oder mehreren der vorhergehenden
Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie 0,1 bis 99 Gew.-% der Wirkstoffe A und B neben
üblichen Formulierungshilfsmitteln enthalten.
- 25
27. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder
mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Verbindungen der Formel I oder deren Salze
(Typ-A-Verbindungen) mit einer oder mehreren
Verbindungen des Typs B und gegebenenfalls mit einer
oder mehreren Verbindungen des Typs C analog einer
üblichen Pflanzenschutzformulierung aus der Gruppe
- 30
- 35

- 5 enthaltend Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate,
wäßrige Lösungen, Emulsionen, versprühbare Lösungen
(tank-mix), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis,
Suspoemulsionen, Stäubemittel, Beizmittel, Granulate
zur Boden- oder Streuapplikation, wasserdispergierbare
Granulate, ULV-Formulierungen, Mikro kapseln und Wachse,
formuliert.
- 10 28. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen,
dadurch gekennzeichnet,
daß man auf diese oder die Anbaufläche eine herbizid
wirksame Menge einer der in einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 23 definierten Kombinationen von
Wirkstoffen A + B appliziert.
- 15
29. Verfahren nach Anspruch 28,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Aufwandmenge für die Verbindungen der Formel
(I) oder deren Salze (Typ-A-Verbindungen) von 0,1 bis
20 100 g ai/ha, bevorzugt von 2 bis 40 g ai/ha, und die
Aufwandmengen für die Verbindungen vom Typ B von 1 bis
5000 g ai/ha betragen.
- 25 30. Verfahren nach Anspruch 28 oder 29,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Wirkstoffe der Typen A und B gleichzeitig oder
zeitlich getrennt im Gewichtsverhältnis 1:2500 bis 20:1
appliziert werden.
- 30 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kombinationen zur selektiven Bekämpfung
unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

32. Verfahren nach Anspruch 31,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kombinationen in transgenen Kulturen eingesetzt
werden.
5
33. Verfahren nach Anspruch 31,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kombinationen in Getreide, Mais, Reis,
Zuckerrohr, Plantagenkulturen, Grün- oder Weideland
eingesetzt werden.
10
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kombinationen in Nutzpflanzenkulturen
eingesetzt werden.
15
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kombinationen auf Nichtkulturland eingesetzt
werden.
20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL /EP 96/02443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N47/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>W0,A,92 13845 (HOECHST) 20 August 1992 cited in the application see page 9, last paragraph - page 10, paragraph 1 see page 13 - page 23 see table 3</p> <p>-----</p>	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 1996

Date of mailing of the international search report

15. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PL./EP 96/02443

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9213845	20-08-92	AU-B- 666644	22-02-96
		AU-A- 1235492	07-09-92
		AU-A- 5233096	18-07-96
		BR-A- 9205626	08-11-94
		EP-A- 0574418	22-12-93
		HU-A- 65227	02-05-94
		JP-T- 6508819	06-10-94
		US-A- 5463081	31-10-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL./EP 96/02443

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A01N47/36		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,92 13845 (HOECHST) 20.August 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 9, letzter Absatz - Seite 10, Absatz 1 siehe Seite 13 - Seite 23 siehe Tabelle 3 <div style="text-align: center;">-----</div>	1-35
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">5. November 1996</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">15. 11. 96</div>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Decorte, D</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02443

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9213845	20-08-92	AU-B- 666644	22-02-96
		AU-A- 1235492	07-09-92
		AU-A- 5233096	18-07-96
		BR-A- 9205626	08-11-94
		EP-A- 0574418	22-12-93
		HU-A- 65227	02-05-94
		JP-T- 6508819	06-10-94
		US-A- 5463081	31-10-95
